

S. Schmitt - Rink

Frankfurt a. M. 1982

Vielteilcheneffekte in den optischen Spektren
von direkten Halbleitern

Inaugural-Dissertation
zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

von

Stefan Schmitt-Rink
aus Wiesbaden

Frankfurt am Main 1982

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik der
Universität Frankfurt am Main

Dekan: Prof. W. Jung

Erster Berichterstatter: Prof.Dr. H. Haug

Zweiter Berichterstatter: Prof.Dr. P. Nozières

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.82



Inhaltsverzeichnis

1. <u>Einleitung und Überblick</u>	3
2. <u>Theorie der dielektrischen Funktion</u>	13
2.1 Greensche Funktion der Photonen	13
2.2 Longitudinale und transversale dielektrische Funktion eines direkten Halbleiters im Zweiband-Modell	26
3. <u>Exziton-LO-Phonon-Wechselwirkung : Urbach-Regel</u>	46
3.1 Theoretische Grundlagen und experimentelle Befunde	46
3.2 Lokalisation von Exzitonen	56
3.3 Feldionisation von Exzitonen	65
4. <u>Exziton-Biexziton-Photon-Wechselwirkung : Zwei-Photonen-Absorption</u>	91
4.1 Optische Nichtlinearität auf Grund virtueller Biexzitonenerzeugung	91
4.2 Autoionisation von Biexzitonen : Fano-Effekt	99
4.3 Zwei-Photonen-Absorption und Zwei-Photonen-Ramanstreuung	104
5. <u>Einfluß freier Ladungsträger : die optische dielektrische Funktion des Elektron-Loch-Plasmas</u>	114
5.1 (Nichtgleichgewichts-)Eigenschaften des Elektron-Loch-Plasmas in direkten Halbleitern	114
5.2 Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung für die Interband-Polarisationsfunktion	124
Literaturverzeichnis	136
Danksagung	142
Lebenslauf	143



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550809_0030

1. Einleitung und Überblick

Während der letzten 20 Jahre erfreute sich die Untersuchung der optischen Eigenschaften von (hochangeregten) Halbleitern sowohl bei den Experimentatoren als auch bei den Theoretikern grosser Beliebtheit. Die Entwicklung auf der experimentellen Seite folgte dabei stets den Fortschritten in der Laser-Technologie. Diese wurde selbst wiederum stark durch die experimentellen und theoretischen Ergebnisse dieser Untersuchungen beeinflusst. Als Anwendung seien hier nur die Halbleiterlaser und andere optoelektronische Elemente genannt.

Neben der Möglichkeit einer technischen Anwendung, die natürlich ein fundamentales Verständnis der physikalischen Eigenschaften voraussetzt, ist als Hauptursache für das rege Interesse an (hochangeregten) Halbleitern die Tatsache zu nennen, daß in den meisten Halbleitern durch Variation externer Parameter, wie z.B. Temperatur, Druck, Störstellenkonzentration und Zahl der angeregten Ladungsträger, verschiedene Aggregatzustände der elektronischen Anregungen eingestellt werden können. Optische Experimente, wie z.B. Lumineszenz- und Transmissionsmessungen, lassen dabei direkte Rückschlüsse auf die jeweils relevanten mikroskopischen Prozesse zu, d.h. über diese Experimente bietet sich hier die Möglichkeit, theoretische Modelle direkt auf ihre Gültigkeit hin zu überprüfen.

Wünschenswert, aber nicht unbedingt Voraussetzung, für den direkten Vergleich von Experiment und Theorie ist eine einheitliche Formulierung der Theorie der optischen Eigenschaften von (hochangeregten) Halbleitern, die, von den üblichen störungstheoretischen Methoden losgelöst, prinzipiell eine Beschreibung für beliebige mikroskopische Wechselwirkungsprozesse ermöglicht. Ein entsprechender Versuch wird in dieser Arbeit unternommen, wobei als Anwendungsbeispiele für den allgemeinen Formalismus (Kapitel 2) drei für die optischen Eigenschaften von direkten Halbleitern wichtige Wechselwirkungsprozesse mit den Methoden der Vielteilchentheorie behandelt werden (Kapitel 3, 4 und 5).

Von fundamentaler Bedeutung für die optischen Eigenschaften von Halbleitern sind die sog. Exzitonen. Exzitonen stellen bei kleinen Lichtintensitäten die energetisch niedrigsten elektronischen Elementaranregungen eines intrinsischen Halbleiters dar und beeinflussen deshalb maßgeblich die optischen Spektren im Bereich der Bandlücke. Ein Exziton entsteht dadurch, daß ein Elektron unter Absorption eines Photons vom Valenz- ins Leitungsband übergeht und mit dem zurückgelassenen Loch auf Grund der attraktiven Coulomb-Wechselwirkung einen gebundenen Zustand bildet. Je nach Größe des Exzitonenradius spricht man von Frenkel- oder Wannierexzitonen. Bei Frenkel-Exzitonen ist der Radius von der Größenordnung der Gitterkonstanten, d.h. Elektron und Loch sind hier am selben Gitterplatz lokalisiert und stark aneinander gebunden. Für Wannierexzitonen ist ein gegenüber der Gitterkonstanten großer Radius, also eine kleine Bindungsenergie, charakteristisch. Als Faustregel gilt, daß die Bindungsenergie der Exzitonen mit wachsender Bandlücke zunimmt, da die elektronische Polarisierbarkeit in Halbleitern ungefähr umgekehrt proportional zum Quadrat der Bandlücke ist.

In den meisten Halbleitern ist der Wannier-Grenzfall verwirklicht. Seine theoretische Beschreibung erfolgt üblicherweise unter Verwendung des homogenen, isotropen Zweiband-Modells. Mit Hilfe dieser Näherung läßt sich der Hamiltonoperator der Kristallelektronen auf den Hamiltonoperator eines Wasserstoffplasmas bzw. eines nichtrelativistischen Elektron-Positron-Systems reduzieren, wobei dieser neue Hamiltonoperator dann nicht mehr die Kristallelektronen selbst, sondern nur noch Anregungen im System der Kristallelektronen, also Elektronen und Löcher, beschreibt. Aus den oben erwähnten Tatsachen geht hervor, daß diese Näherung offenbar nur gilt, solange man langwellige Phänomene, die sich im Bereich um die Bandlücke abspielen, betrachtet. Eine weitere wichtige Voraussetzung ist, daß die Exzitonenbindungsenergie sehr klein gegenüber der Größe der Bandlücke sein muß.

Neben den aufgezeigten formalen Analogien zwischen einem Wasserstoffplasma und den elektronischen Anregungen in Halbleitern besteht nun jedoch auch ein gravierender Unterschied, der einfach aus der Tatsache resultiert, daß die Lebensdauer der Elektron-Loch-Paaranregungen in Halbleitern endlich ist. Sie liegt in direkten Halbleitern im Bereich von Nanosekunden und variiert in indirekten Halbleitern, in denen strahlende Rekombination nur unter Beteiligung von Phononen möglich ist, zwischen Mikro- und Millisekunden. Elektron-Loch-Paaranregungen können also nur durch ständige Energiezufuhr, etwa durch Bestrahlung mit Laserlicht, aufrecht erhalten werden. Demzufolge hat man es bei (hoch-)angeregten Halbleitern mit offenen Systemen zu tun, die eigentlich nur mit den Methoden der Nichtgleichgewichtsthermodynamik behandelt werden können. Wie die Erfahrung zeigt, ist es jedoch durchaus möglich, auch im Rahmen einer Quasigleichgewichtstheorie relevante Aussagen zu den physikalischen Eigenschaften der Anregungsmaterie zu machen. Eine genauere Diskussion dieser Zusammenhänge ist vor allem in Kapitel 5 zu finden.

Innerhalb des oben gesteckten Rahmens beschäftigt sich diese Arbeit ausschließlich mit direkten Halbleitern, d.h. mit Halbleitern, in denen optische Prozesse ohne Beteiligung von Phononen möglich sind. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind demzufolge größer als in indirekten Halbleitern, was zu ausgeprägteren Strukturen in den optischen Spektren führt.

Im Grenzfall kleiner Anregungsintensitäten äußert sich besonders der optische Übergang in den $1s$ -Zustand des Exzitons als scharfe Linie im Absorptionsspektrum eines direkten Halbleiters. Während für den Zentralbereich dieser Absorptionsbande als Linienform in der Regel eine Lorentz- oder Gaußkurve beobachtet wird, läßt sich deren niederenergetischer Ausläufer, die sog. Absorptionskante, nicht mit einer dieser beiden Linienformen beschreiben. Vielmehr stellt man fest, daß die Absorptionskante über mehrere Zehnerpotenzen exponentiell mit der Photonenenergie ansteigt. Dieser empirisch gefundene

Sachverhalt, die sog. Urbach-Regel, stellt ein universelles Gesetz der Festkörperphysik dar und ist in seiner Gültigkeit nicht nur auf kristalline Halbleiter beschränkt.

Bei ionischen Halbleitern kann man nun noch eine weitere Beobachtung machen, nämlich, daß die Steigung der Absorptionskante umgekehrt proportional zur Gittertemperatur ist. Schon diese Tatsache alleine läßt den Schluß zu, daß es sich in den ionischen Halbleitern bei dem der Urbach-Regel zugrunde liegenden Mechanismus offenbar um die Exziton-Phonon-Wechselwirkung handeln muß. Wie in dieser Arbeit in Kapitel 3 gezeigt wird, dominieren bei dieser Wechselwirkung vor allem die langwelligen LO-Phononen. In niedrigster Näherung wirken diese auf ein Exziton wie ein homogenes elektrisches Feld, d.h. sie polarisieren das Exziton, was letztendlich zu seiner Ionisation und zu der charakteristischen Linienform führt. Das entsprechende theoretische Modell, das sog. Feldionisations-Modell, gilt inzwischen als experimentell abgesichert. Abgesehen davon beschreibt es auch den universellen Charakter der Urbach-Regel am besten, denn wie sich schon vor längerer Zeit gezeigt hat, ist die Urbach-Regel in verunreinigten Halbleitern ebenfalls auf elektrische Mikrofelder, nämlich auf die von geladenen Störstellen, zurückzuführen. Trotzdem wird in dieser Arbeit auch auf das einzige ernstzunehmende Konkurrenzmodell eingegangen, das als Mechanismus für die Urbach-Regel das sog. (Self-)Trapping der Exzitonen, d.h. die räumliche Lokalisation der Exzitonen auf Grund ihrer Mehrfachstreuung an den Gitterauslenkungen, annimmt.

Der Grund für die Berücksichtigung dieses zweiten Modells liegt einerseits darin, daß bei kleinen Temperaturen Lokalisationseffekte zunehmend wichtiger werden (sie äußern sich in dem Auftreten von mehr oder weniger ausgeschmierten Phononen-Seitenbanden), andererseits sind für ein breites Verständnis der "Exziton-LO-Phonon-Wechselwirkung an sich" beide Elementarprozesse, also die Ionisation und die Lokalisation des Exzitons, gleich wichtig, zumal beide unabhängig von der Frage

nach ihrer Bedeutung für die Urbach-Regel experimentell nachgewiesen sind. In diesem Sinn ist für die Zukunft schon aus rein ästhetischen Gesichtspunkten eine Vereinheitlichung beider Modelle anzustreben.

Bei höheren Lichtintensitäten dominieren zunehmend andere Streuprozesse über die Exziton-Phonon-Wechselwirkung. Es bildet sich dann ein Gas von Exzitonen aus, das man üblicherweise als Gas von hypothetischen Bosonen mit einer effektiven Wechselwirkung beschreibt. Diese effektive Wechselwirkung ist für Exzitonen in einem relativen Singulett-Zustand anziehend und für Exzitonen in einem relativen Triplett-Zustand abstossend. Auf Grund der Analogie zwischen Exzitonen und Wasserstoffatomen erwartet man auch hier die Ausbildung von höheren Komplexen, den sog. Exzitonenmolekülen (Biexzitonen). In der Tat wurden diese Biexzitonen auch in verschiedenen Halbleitern beobachtet, wobei festzuhalten ist, daß ihr Nachweis nur in Materialien mit einer großen Bandlücke gelang, also in Substanzen, in denen schon die Exzitonen selbst relativ stabil sind.

Zur Stabilität der Biexzitonen lassen sich a priori nur wenige Aussagen machen. Um der Realität gerecht zu werden, muß man nämlich neben dem attraktiven Teil der Exziton-Exziton-Wechselwirkung noch andere Einflüsse berücksichtigen. So wird die Bildung von Multiexzitonenkomplexen vor allem durch eine hohe Entartung der Leitungs- und Valenzbänder, wie sie vorwiegend in den indirekten Halbleitern auftritt, und die polare Elektron-Phonon-Kopplung begünstigt. Eine weitere Stabilisierung kann durch Anlagerung der Komplexe an geladene oder isoelektronische Störstellen erfolgen.

Prozesse, die zu einer Destabilisierung der Biexzitonen führen, sind die Abschirmung der Exziton-Exziton-Wechselwirkung und die sog. Autoionisation der Biexzitonen. Um letzteren Prozeß verstehen zu können, muß man neben den rein elektronischen Anregungen auch die aus der Ankopplung derselben an das Lichtfeld resultierenden transversalen Anregungen betrachten. Diese sog. exzitonischen Polaritonen bilden ein Konti-

num, dessen Zwei-Teilchen-Zustände mit dem diskreten Biexzitonenzustand entartet sind. Auf Grund dieser Entartung kann das Biexziton spontan bzw. bei höheren Polaritonendichten auch stimuliert in die Kontinuumszustände zerfallen, was sich unter anderem in einer Renomierung der Biexzitonенbindungsenergie äußert.

Reell angeregte Biexzitonen führen in den optischen Spektren von Halbleitern ebenso wie reell angeregte Exzitonen / Polaritonen zu charakteristischen Lumineszenzbanden. Die nach dem strahlenden Zerfall eines Exzitons im Kristall verbleibende Energie wird dabei an andere elementare Anregungen wie LO-Phononen, freie Ladungsträger und Exzitonen / Polaritonen abgegeben. Experimentelle und theoretische Studien dieser Laserprozesse werden zur Zeit nur noch vereinzelt betrieben, obwohl hier durchaus noch einige Probleme offen sind.

Von entscheidender Bedeutung für die aktuelle nichtlineare Spektroskopie / Optik ist das Phänomen der "riesigen Oszillatorstärke" des Biexzitons. Dieses Schlagwort kennzeichnet die sehr große Übergangswahrscheinlichkeit für einen Zwei-Photonen-Übergang vom Kristallgrundzustand in das Biexzitonenniveau. Bei normalen Band-Band-Übergängen muß ein Elektron, das durch ein Photon in einen virtuellen Zwischenzustand angeregt wurde, auf ein zweites Photon treffen, um einen Zwei-Photonen-Übergang zu ermöglichen. Im Gegensatz dazu erfolgt die Zwei-Photonen-Anregung des Biexzitons über ein Exziton als Zwischenzustand. Innerhalb der räumlichen Ausdehnung dieses ersten, nahezu resonant angeregten Exzitons kann nun jedes beliebige Valenzelektron durch Absorption des zweiten Photons zur Biexzitonenerzeugung beitragen, was letztendlich zu der großen Übergangswahrscheinlichkeit führt.

Auf Grund seiner "riesigen Oszillatorstärke" und des damit verbundenen großen Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten wird das Biexziton häufig als virtueller Zwischenzustand bei der Zwei-Photonen-Spektroskopie benutzt. Ein Beispiel hierfür ist die Zwei-Photonen-Ramanstreuung über virtuelle Biexzitonen.

Diese wichtige Meßmethode ermöglicht empirische Aussagen zur Dispersion von Biexzitonen, Exzitonen und Polaritonen. Die Zwei-Photonen-Erzeugung von Biexzitonen äußert sich dabei als intensitätsabhängige Anomalie in den Ramanlinien.

Auch in Absorptionsspektren macht sich die Anregung von Biexzitonen bemerkbar. Eine halbe Biexzitonenbindungsenergie unterhalb des Exzitonenniveaus erhält man hier je nach Lichtintensität eine mehr oder weniger scharfe Absorptionsbande. Direkt mit dem Auftreten dieser Absorptionsbande verknüpft ist eine intensitätsabhängige Änderung des Brechungsindex. Gerade dieser Effekt macht den Prozeß der Biexzitonenerzeugung auch für die nichtlineare Optik interessant.

Bekanntlich kann in Systemen mit einer intensitätsabhängigen Polarisierung optische Bistabilität auftreten. Dieses Phänomen, ein (optischer) Nichtgleichgewichtsphasenübergang erster Ordnung, ist im Hinblick auf technische Anwendungen, wie z.B. die Konstruktion von optischen Schaltelementen, von grosser Bedeutung. Der oben geschilderte Prozeß, also die Zwei-Photonen-Erzeugung von Biexzitonen, stellt hierbei einen besonders wirkungsvollen Mechanismus dar. Arbeitet man nämlich bei Lichtfrequenzen unterhalb der Zwei-Photonen-Resonanz, werden die Biexzitonen nur virtuell erzeugt und man erhält somit sehr kurze Schaltzeiten, die etwa im Bereich von Pikosekunden liegen.

Leider konnte diese auf der Biexzitonenerzeugung beruhende, vorwiegend dispersive Bistabilität bis heute noch nicht nachgewiesen werden. Dies liegt ausschließlich daran, daß die bei den bisherigen Experimenten verwendeten Halbleiterkristalle den hohen Anforderungen an Form, Reinheit und Oberflächenbeschaffenheit nicht genügten.

Die theoretische Beschreibung der optischen Nichtlinearität auf Grund der virtuellen Biexzitonenerzeugung erfolgt in der Regel mit den Mitteln der klassischen nichtlinearen Optik, also durch Entwicklung der Suszeptibilität nach Potenzen des elektrischen Feldes. Aus der Sicht der Vielteilchentheorie muß diese störungstheoretische Methode jedoch als völlig unbefriedigend bezeichnet werden.

Einen wesentlichen Fortschritt stellt hier die in Kapitel 4 geschilderte neuere Arbeit unserer Gruppe dar, in der die nichtlineare optische dielektrische Funktion aus der Selbstenergie der Photonen hergeleitet wird. Die schon erwähnte Autoionisation der Biexzitonen, die neben der Renomierung der Biexzitonenenergie auch eine asymmetrische Linienform (Fano-Effekt) zur Folge hat, wird dabei voll berücksichtigt. Die Verknüpfung der in unserer Vielteilchentheorie auftretenden Polaritonendichte mit der Lichtintensität erfolgt über die Energietransportgeschwindigkeit, da das Konzept der Gruppengeschwindigkeit in absorbierenden Medien bekanntlich zusammenbricht.

Ein systematischer Vergleich unserer Theorie mit experimentellen Daten zur Zwei-Photonen-Absorption und zur Zwei-Photonen-Ramanstreuung ist im letzten Teil von Kapitel 4 zu finden. Die erzielte Übereinstimmung ist gut.

Wie schon erwähnt, werden die bisher beschriebenen gebundenen Fermion-Fermionloch-Anregungen eines Halbleiters im niederen und mittleren Dichtebereich als Gas von Bosonen behandelt, was rein theoretisch die Möglichkeit ihrer Bose-Einstein-Kondensation im Impulsraum eröffnet. Bis heute liegen jedoch keine verlässlichen experimentellen Hinweise auf eine solche Kondensation von Triplett-Exzitonen oder Biexzitonen vor.

Bei hohen Lichtintensitäten gewinnt die Abschirmung der Colombwechselwirkung durch freie und gebundene Ladungsträger immer mehr an Bedeutung, bis schließlich bei einer bestimmten Dichte, der sog. Mott-Dichte, keine gebundenen Zustände mehr existieren. Der (Hoch-)Anregungszustand besteht dann aus einem Kollektiv von stark korrelierten Elektronen und Löchern, das in Analogie zu einem ionisierten Gas als Elektron-Loch-Plasma bezeichnet wird.

Eine charakteristische Eigenschaft des Elektron-Loch-Plasmas ist die Tatsache, daß die hohe Zahl angeregter Elektron-Loch-Paare nun auch den Halbleiter selbst merklich be-

einflußt. Austausch- und Korrelationseffekte führen zu einer Absenkung der Einteilchenenergien und damit zu einer Verringerung der Bandlücke. Gleichzeitig mit der Bandabsenkung findet die sog. Bandauffüllung, also die Inversion des Halbleiters, statt. Diese kann in den direkten Halbleitern zu optischen Verstärkungsfaktoren von bis zu 10^4 cm^{-1} führen.

Im Rahmen der Quasigleichgewichtstheorie durchgeführte Berechnungen des chemischen Potentials und der mittleren Energie pro Elektron-Loch-Paar liefern einen gegenüber dem freien Exziton gebundenen Grundzustand des Elektron-Loch-Plasmas und unterhalb einer kritischen Temperatur T_c einen Bereich negativer Kompressibilität, was auf eine Instabilität des Systems gegenüber Phasentrennung hinweist. Das entsprechende Phasendiagramm beschreibt einen Phasenübergang 1. Ordnung, der in Analogie zum Gas-Flüssigkeits-Übergang bei Wasser als Elektron-Loch-Tröpfchen-Kondensation bezeichnet wird. Entsprechend wird das Elektron-Loch-Plasma mit Bindung für Temperaturen, die kleiner als T_c sind, Elektron-Loch-Flüssigkeit genannt, wobei diese Bezeichnung, zumindest was die direkten Halbleiter betrifft, etwas unglücklich ist. Während nämlich die Ergebnisse der Quasigleichgewichtstheorie für indirekte Halbleiter experimentell untermauert werden konnten, hier wurden Tröpfchen von mehreren Mikrometern Durchmesser nachgewiesen, gilt es inzwischen als gesichert, daß sich in den direkten Halbleitern auf Grund der sehr kurzen Rekombinationszeiten kein wohldefiniertes Koexistenzgebiet ausbildet. Der Nichtgleichgewichtsphasenübergang ist in den direkten Halbleitern mehr oder weniger kontinuierlich, eine Phasentrennung im eigentlichen Sinne findet nicht statt.

Empirische Aussagen zu den Eigenschaften des Elektron-Loch-Plasmas in den direkten Halbleitern resultieren fast ausschließlich aus Absorptions- und Brechungsindexmessungen. Zur Beschreibung dieser Experimente ist also die Kenntnis von Re-

al- und Imaginärteil der optischen dielektrischen Funktion für beliebige Anregungsintensitäten notwendig. Während ältere Theorien, u.a. von unserer Gruppe, nur das Absorptionsspektrum im Falle starker Entartung liefern, ermöglicht die in Kapitel 5 geschilderte Theorie erstmals einen Vergleich von Theorie und Experiment hinsichtlich aller relevanten Größen wie Absorptionskoeffizient, Brechungsindex und Reflexionskoeffizient. Real- und Imaginärteil der Interband-Polarisationsfunktion werden dabei durch numerische Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung in statisch abgeschirmter Leiternäherung unter Berücksichtigung von Bandauffüllung und -absenkung gewonnen.

Die Ergebnisse unserer Theorie erklären die im Experiment beobachteten Spektren für Dichten oberhalb der Mott-Dichte und im Grenzfall verschwindender Anregungsintensität (exzitonischer Grenzfall). Der mittlere Dichtebereich wird nur näherungsweise beschrieben, da dynamische Effekte und die exzitonischen Streuprozesse vernachlässigt wurden.

Wie die von uns berechneten Spektren zeigen, werden dichteabhängige Vielteilcheneffekte, wie z.B. die Abschirmung der Coulombwechselwirkung, bei hohen Frequenzen unwirksam, d.h. die intensitätsabhängigen Änderungen der optischen "Konstanten" sind immer auf den spektralen Bereich um die Bandkante beschränkt. Die bisher in direkten Halbleitern beobachtete optische Bistabilität läßt sich nach unserer Theorie auf die Erzeugung eines Elektron-Loch-Plasmas zurückführen. In diesem Fall ist die intensitätsabhängige Änderung des Brechungsindex im Frequenzbereich unterhalb des Exzitonenniveaus stets negativ und bei einer bestimmten Frequenz maximal. Dieser Befund wird durch verschiedene Experimente gedeckt.

2. Theorie der dielektrischen Funktion

2.1 Die Greensche Funktion der Photonen

Die Eigenschaften langwelliger elektromagnetischer Strahlung in einem Medium werden in der klassischen Elektrodynamik durch die über mikroskopische Volumina gemittelten Maxwell-Gleichungen beschrieben. Die Verknüpfung der gemittelten Strom- und Ladungsdichte mit den makroskopischen Feldern erfolgt dabei über die magnetische Permeabilität $\hat{\mu}(\vec{q}, \omega)$ und die dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}(\vec{q}, \omega)$, die beide Tensoren 2. Stufe sind.

Im Rahmen der Quantenmechanik muß die Volumenmittelung der Felder durch die statistische Mittelung der entsprechenden, schon über die mikroskopischen Volumina gemittelten, Feldoperatoren ersetzt werden. Ebenso wie in der klassischen Elektrodynamik kommt hier der Greenschen Funktion der Photonen, also der Fundamentallösung der Wellengleichung, eine große Bedeutung zu, da sie die gesamte Information über die Wechselwirkung von Materie und Strahlung enthält^{1,8,10}.

Indem man nun die klassische und die quantenmechanische Photon-Greenfunktion miteinander identifiziert, kann man die makroskopische dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}(\vec{q}, \omega)$ und die magnetische Permeabilität $\hat{\mu}(\vec{q}, \omega)$ für beliebige lineare und nichtlineare Prozesse bestimmen. Diese Methode ist, wie noch gezeigt wird, der üblichen Störungstheorie weit überlegen.

Im folgenden werden Ausdrücke für die klassische und die quantenmechanische Photon-Greenfunktion hergeleitet und damit die dielektrische Funktion von Kristallelektronen bestimmt, wobei der Kristall zunächst als isotrop und homogen angenommen wird. Weiterhin wird die magnetische Permeabilität durch ihren Vakuumwert $\hat{\mu}(\vec{q}, \omega) = \hat{1}$ ersetzt.

Ausgangspunkt zur Herleitung der klassischen Photon-Greenfunktion sind die makroskopischen Maxwell-Gleichungen

$$i\vec{q} \vec{D}(\vec{q}, \omega) = 4\pi g_{ext}(\vec{q}, \omega) \quad (2.1)$$

$$i\vec{q} \vec{B}(\vec{q}, \omega) = 0 \quad (2.2)$$

$$i\vec{q} \times \vec{E}(\vec{q}, \omega) = \frac{i\omega}{c} \vec{B}(\vec{q}, \omega) \quad (2.3)$$

$$i\vec{q} \times \vec{H}(\vec{q}, \omega) = -\frac{i\omega}{c} \vec{D}(\vec{q}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \vec{j}_{ext}(\vec{q}, \omega), \quad (2.4)$$

die Kontinuitätsgleichung

$$-i\omega g_{ext}(\vec{q}, \omega) + i\vec{q} \cdot \vec{j}_{ext}(\vec{q}, \omega) = 0 \quad (2.5)$$

und die Materialgleichungen

$$\vec{B}(\vec{q}, \omega) = \hat{\mu}(\vec{q}, \omega) \vec{H}(\vec{q}, \omega) \approx \vec{H}(\vec{q}, \omega) \quad (2.6)$$

$$\vec{D}(\vec{q}, \omega) = \hat{\epsilon}(\vec{q}, \omega) \vec{E}(\vec{q}, \omega) \quad (2.7)$$

mit

$$\hat{\epsilon}(\vec{q}, \omega) = \epsilon_{||}(\vec{q}, \omega) \frac{\vec{q} \otimes \vec{q}}{q^2} + \epsilon_{\perp}(\vec{q}, \omega) \left(\hat{1} - \frac{\vec{q} \otimes \vec{q}}{q^2} \right). \quad (2.8)$$

$\frac{\vec{q} \otimes \vec{q}}{q^2}$ und $\hat{1} - \frac{\vec{q} \otimes \vec{q}}{q^2}$ sind hierbei der longitudinale und der transversale Projektionsoperator¹⁶. Die in (2.3)-(2.5) auftretenden Photonenfrequenzen ω müssen aus Kausalitätsgründen gemäß $\omega \rightarrow \omega + i\delta$ durch einen infinitesimalen Imaginärteil ergänzt werden.

Wie üblich drücken wir die magnetische Induktion und das elektrische Feld durch das Vektorpotential und das skalare Potential aus :

$$\vec{B}(\vec{q}, \omega) = i\vec{q} \times \vec{A}(\vec{q}, \omega) \quad (2.9)$$

$$\vec{E}(\vec{q}, \omega) = \frac{i\omega}{c} \vec{A}(\vec{q}, \omega) - i\vec{q} \phi(\vec{q}, \omega). \quad (2.10)$$

Damit sind die Gleichungen (2.2) und (2.3) automatisch erfüllt. In der Coulomb-Eichung (transversale Eichung)

$$i\vec{q} \cdot \vec{A}(\vec{q}, \omega) = 0 \quad (2.11)$$

folgt aus Gleichung (2.1) mit (2.8) und (2.10)

$$\begin{aligned}
 4\pi g_{ext}(\vec{q}, \omega) &= i\vec{q} \vec{D}(\vec{q}, \omega) \\
 &= i\vec{q} \hat{\epsilon}(\vec{q}, \omega) \vec{E}(\vec{q}, \omega) \\
 &= \epsilon_{||}(\vec{q}, \omega) i\vec{q} \vec{E}(\vec{q}, \omega) \\
 &= \epsilon_{||}(\vec{q}, \omega) q^2 \phi(\vec{q}, \omega) .
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

Dies ist die Poisson-Gleichung für das skalare Potential. Führen wir die kausale (retardierte) Fundamentallösung dieser Gleichung gemäß

$$\phi(\vec{q}, \omega) = D_{||}(\vec{q}, \omega) g_{ext}(\vec{q}, \omega)$$

ein, erhalten wir für die longitudinale Photon-Greenfunktion

$$D_{||}(\vec{q}, \omega) = \frac{4\pi}{\epsilon_{||}(\vec{q}, \omega) q^2} . \tag{2.13}$$

Wie man sieht, ist die longitudinale Photon-Greenfunktion nichts anderes als die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da die Coulomb-Wechselwirkung bekanntlich dem Austausch von nackten longitudinalen Photonen entspricht.

Drückt man $\epsilon_{||}(\vec{q}, \omega)$ noch durch die longitudinale Polarisationsfunktion aus,

$$\epsilon_{||}(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} P(\vec{q}, \omega) , \tag{2.14}$$

kann $e^2 P(\vec{q}, \omega)$ mit der Selbstenergie der longitudinalen Photonen identifiziert werden.

Aus Gleichung (2.4) erhält man mit (2.5)-(2.12)

$$\begin{aligned}
 i\vec{q} \times \vec{H}(\vec{q}, \omega) &= q^2 \vec{A}(\vec{q}, \omega) \\
 &= -\frac{i\omega}{c} \vec{D}(\vec{q}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \vec{j}_{ext}(\vec{q}, \omega) \\
 &= -\frac{i\omega}{c} \hat{\epsilon}(\vec{q}, \omega) \vec{E}(\vec{q}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \vec{j}_{ext}(\vec{q}, \omega)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 q^2 \vec{A}(\vec{q}, \omega) &= \frac{\omega^2 \varepsilon_{\perp}(\vec{q}, \omega)}{c^2} \vec{A}(\vec{q}, \omega) - \frac{\omega \varepsilon_{\parallel}(\vec{q}, \omega) \vec{q}}{c} \phi(\vec{q}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \vec{j}_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) \\
 &= \frac{\omega^2 \varepsilon_{\perp}(\vec{q}, \omega)}{c^2} \vec{A}(\vec{q}, \omega) - \frac{4\pi \omega \vec{q}}{q^2 c} j_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \vec{j}_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega) \\
 &= \frac{\omega^2 \varepsilon_{\perp}(\vec{q}, \omega)}{c^2} \vec{A}(\vec{q}, \omega) + \frac{4\pi}{c} \left(\hat{1} - \frac{\vec{q} \otimes \vec{q}}{q^2} \right) \vec{j}_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega). \quad (2.15)
 \end{aligned}$$

Führen wir als Fundamentallösung dieser Wellengleichung die retardierte transversale Photon-Greenfunktion gemäß

$$\vec{A}(\vec{q}, \omega) = - \hat{D}_{\perp}(\vec{q}, \omega) \vec{j}_{\text{ext}}(\vec{q}, \omega)$$

ein, erhalten wir

$$\hat{D}_{\perp}(\vec{q}, \omega) = \frac{4\pi c}{\omega^2 \varepsilon_{\perp}(\vec{q}, \omega) - q^2 c^2} \left(\hat{1} - \frac{\vec{q} \otimes \vec{q}}{q^2} \right). \quad (2.16)$$

Die Selbstenergie der transversalen Photonen wird im folgenden mit $\frac{1}{c} \Pi(\vec{q}, \omega)$ bezeichnet, so daß sich für die transversale dielektrische Funktion

$$\varepsilon_{\perp}(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi}{\omega^2} \Pi(\vec{q}, \omega) \quad (2.17)$$

ergibt.

Im Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ fallen $\varepsilon_{\parallel}(\vec{q}, \omega)$ und $\varepsilon_{\perp}(\vec{q}, \omega)$ natürlich zusammen, d.h. es gilt

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \varepsilon_{\parallel}(\vec{q}, \omega) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \varepsilon_{\perp}(\vec{q}, \omega) = \varepsilon(\omega). \quad (2.18)$$

Aus den Polen der longitudinalen und der transversalen Photon-Greenfunktion erhält man die bekannten Bestimmungsgleichungen für die longitudinalen und transversalen Anregungen

$$\varepsilon_{\parallel}(\vec{q}, \omega) = 0 \quad (2.19)$$

und

$$\varepsilon_{\perp}(\vec{q}, \omega) = \frac{q^2 c^2}{\omega^2}. \quad (2.20)$$

Ausgangspunkt zur quantenmechanischen Beschreibung der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit dem System der Kristallelektronen ist der Hamiltonoperator (in Coulomb-Eichung und mit $\hbar=1$)

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m_0} + V(\vec{r}_i) \right) + \frac{1}{8\pi} \int d^3r \left(\frac{1}{c^2} \dot{\vec{A}}^2(\vec{r}) + (\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}))^2 \right) - \frac{1}{c} \int d^3r \vec{J}(\vec{r}) \vec{A}(\vec{r}) + H_{\text{int}} \quad (2.21)$$

mit

$$\vec{J}(\vec{r}) = e \vec{j}(\vec{r}) - \frac{e^2}{2m_0 c} g(\vec{r}) \vec{A}(\vec{r}) \quad (2.22)$$

$$\vec{j}(\vec{r}) = \sum_i \frac{1}{2m_0} [\vec{p}_i, \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)]_+ \quad (2.23)$$

$$g(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) . \quad (2.24)$$

g und $\vec{j}$ sind hierbei die Teilchendichte und die Teilchenstromdichte. Der longitudinale Anteil der Energie des elektromagnetischen Feldes, also der Beitrag der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, ist in (2.21) bereits separiert und in H_{int} enthalten. Ebenfalls in H_{int} enthalten ist die Elektron-Phonon-Wechselwirkung, während der gitterperiodische Anteil der Elektron-Ion-Wechselwirkung durch das Potential $V(\vec{r}_i)$ repräsentiert wird.

Die Quantisierung des transversalen elektromagnetischen Feldes erfolgt durch Entwicklung des Vektorpotentials nach ebenen Wellen :

$$\begin{aligned} \vec{A}(\vec{r}, t) &= \sum_{\lambda, \vec{q}} \left(\frac{2\pi c^2}{\omega_{\vec{q}}} \right)^{1/2} \vec{\epsilon}_{\lambda, \vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \left(a_{\lambda, \vec{q}} e^{-i\omega_{\vec{q}} t} + a_{\lambda, -\vec{q}}^\dagger e^{i\omega_{\vec{q}} t} \right) \\ &= \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \vec{A}(\vec{q}, t) \end{aligned} \quad (2.25)$$

mit

$$\omega_{\vec{q}} = qc .$$

Das Normierungsvolumen ist hierbei gleich 1 gesetzt.

Die Polarisationsvektoren $\vec{E}_{\lambda\vec{q}}$, $\lambda=1,2$, stehen senkrecht auf $\vec{q}$ und bilden zusammen mit dem Einheitsvektor in $\vec{q}$ -Richtung ein Rechtssystem, d.h. es gilt

$$\sum_{\lambda} (\vec{E}_{\lambda\vec{q}})_i (\vec{E}_{\lambda\vec{q}})_j = \delta_{ij} - \frac{q_i q_j}{q^2} . \quad (2.26)$$

a und a^+ sind Photonen-Vernichtungs- und -Erzeugungsoperatoren, die der Bose-Statistik genügen. Für das Vektorpotential $\vec{A}$ aus Gleichung (2.25) und den entsprechenden kanonisch konjugierten Impuls

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \frac{\dot{\vec{A}}(\vec{r}, t)}{4\pi c^2}$$

folgen damit folgende Kommutator-Regeln :

$$[A_i(\vec{r}, t), A_j(\vec{r}', t)] = [P_i(\vec{r}, t), P_j(\vec{r}', t)] = 0$$

$$[A_i(\vec{r}, t), P_j(\vec{r}', t)] = i\delta_{ij} \delta(\vec{r}-\vec{r}') - \frac{i}{4\pi} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r'_j} \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} .$$

$\vec{A}$ und $\vec{P}$ erfüllen nicht die üblichen Quantisierungsbedingungen, da ihre einzelnen Komponenten über die Eichung $\vec{\nabla}\vec{A}(\vec{r}, t)=0$ und $\vec{\nabla}\vec{P}(\vec{r}, t)=0$ miteinander verknüpft sind.

Die retardierte transversale Photon-Greenfunktion ist nun

$$D_{ij\perp}(\vec{r}, \vec{r}', t) = \frac{1}{c} \ll A_i(\vec{r}, t) ; A_j(\vec{r}') \gg \quad (2.27)$$

wobei der Erwartungswert $\ll \dots ; \dots \gg$ folgendermaßen definiert ist¹⁶:

$$\ll A(t) ; B(t') \gg = -i \theta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle . \quad (2.28)$$

Für die Fouriertransformierte von $\hat{D}_{\perp}$ erhält man

$$D_{ij\perp}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{c} \ll A_i(\vec{q}, t) ; A_j(-\vec{q}) \gg_{\omega} . \quad (2.29)$$

In nullter Ordnung ergibt sich mit (2.25) und (2.26) der Vakuumwert

$$D_{ij\perp}^0(\vec{q}, \omega) = \frac{4\pi c}{(\omega+i\sigma)^2 - q^2 c^2} \left(\delta_{ij} - \frac{q_i q_j}{q^2} \right) . \quad (2.30)$$

Zur Berechnung der vollen Greenschen Funktion $\hat{D}_{\perp}$ empfiehlt es sich, den Hamiltonoperator (2.21) durch die Fouriertransformierten von $\vec{J}$ und $\vec{A}$ auszudrücken. Die physikalische Interpretation

der Wechselwirkung von Licht und Materie wird dadurch wesentlich erleichtert.

Mit (2.25) ergibt sich

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m_0} + V(\vec{r}_i) \right) + \sum_{\vec{q}} \omega_{\vec{q}} \left(a_{\vec{q}}^\dagger a_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{c} \sum_{\vec{q}} \vec{J}(\vec{q}) \vec{A}(-\vec{q}) + H_{int} \quad (2.31)$$

mit

$$\vec{J}(\vec{q}) = e \vec{j}(\vec{q}) - \frac{e^2}{2m_0 c} \sum_{\vec{q}'} g(\vec{q}-\vec{q}') \vec{A}(\vec{q}') \quad (2.32)$$

$$\vec{j}(\vec{q}) = \sum_i \frac{1}{2m_0} [\vec{p}_i, e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}]_+ \quad (2.33)$$

$$g(\vec{q}) = \sum_i e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} . \quad (2.34)$$

Wie (2.31), (2.25) und (2.32) zeigen, basiert die Wechselwirkung des Lichtfeldes mit den Kristallelektronen auf zwei möglichen Elementarprozessen, nämlich dem Zerfall eines Photons in ein Elektron-Loch-Paar ($\vec{j}\vec{A}$ -Term) und der Streuung eines Photons an den Dichtefluktuationen ($g\vec{A}^2$ -Term).

Die entsprechenden Graphen sind



$$\quad \quad \quad \vec{j}\vec{A} \quad (2.35)$$

und



$$\quad \quad \quad g\vec{A}^2 . \quad (2.36)$$

Aus diesen elementaren Graphen ergeben sich im einfachsten Fall folgende Diagramme für die Photonen-Selbstenergie :



$$\quad \quad \quad . \quad (2.37)$$

(a) und (b) sind hierbei die bekannten RPA-Korrekturen, wobei speziell aus (b) der Drude-Anteil der optischen dielektrischen Funktion resultiert. Das Diagramm (c) stellt den einfachsten nichtlinearen Prozeß, eine Lichtstreuung an Dichtefluktuationen, dar. Die Nichtlinearität äußert sich dabei durch das Auftreten

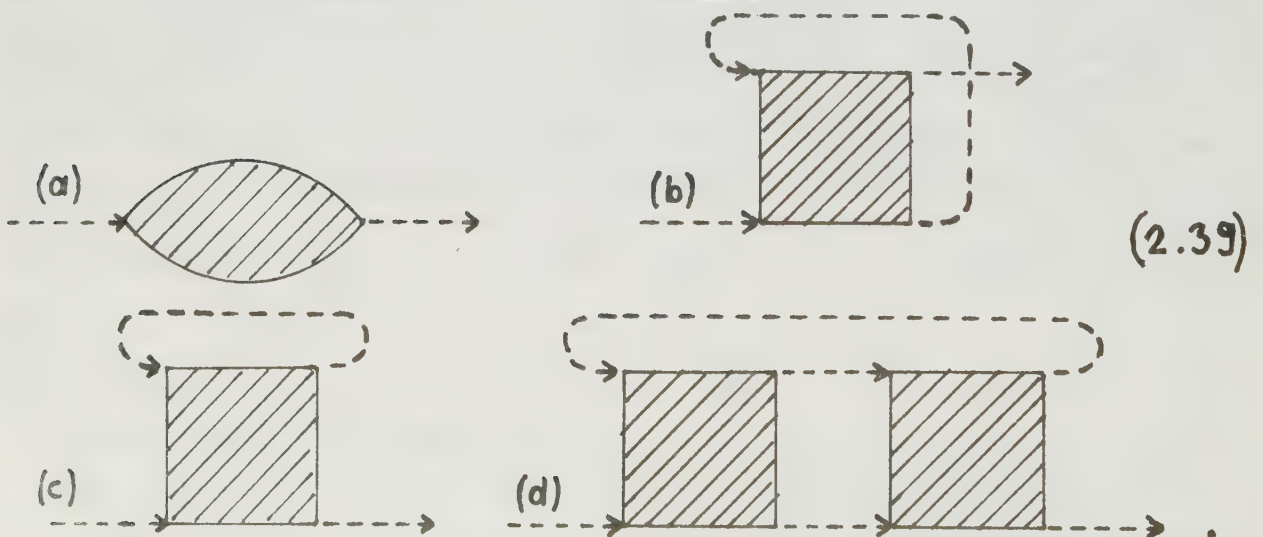
einer internen Photonenlinie in der Photonen-Selbstenergie. In hochangeregten Halbleitern können Nichtlinearitäten jedoch auch über die Besetzungszahlen, also über die Inversion des Halbleiters, ins Spiel kommen. In diesem Sinn ist auch das Diagramm (a) als nichtlinear anzusehen.

Da eine exakte Behandlung der Elektron-Photon-Wechselwirkung nicht möglich ist, muß man sich immer auf die Berechnung der dominanten Beiträge zur Photonen-Selbstenergie beschränken. Speziell für Halbleiter läßt sich dieses Problem a priori wesentlich vereinfachen. Betrachtet man nämlich nur Lichtfelder mit Frequenzen im Bereich der Bandlücke, können die nichtlinearen Beiträge des $\vec{g}\vec{A}^2$ -Terms gegenüber denen des $\vec{j}\vec{A}$ -Terms vernachlässigt werden, da letztere infolge von Resonanzeffekten wesentlich größer sind. Der Dichteoperator in (2.32) wird deshalb für die weiteren Rechnungen in guter Näherung durch seinen Gleichgewichtswert ersetzt, womit sich

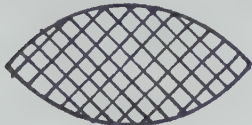
$$\vec{J}(\vec{q}) \approx e\vec{j}(\vec{q}) - \frac{ne^2}{2m_0c} \vec{A}(\vec{q}) \quad (2.38)$$

ergibt.

Die gesamte Photonen-Selbstenergie setzt sich nun nur noch aus den Beiträgen (a) und (b) sowie komplizierteren Diagrammen zusammen. Möglich sind z.B. folgende Diagramme :



Die schraffierten Flächen beschreiben hierbei die rein elektronischen Anregungen, wie sie aus der Elektron-Elektron- und der Elektron-Ion-Wechselwirkung resultieren. Auf die genauere Struktur dieser Diagramme, speziell von (a), (b) und (c), wird in den Kapiteln 3, 4 und 5 nochmals ausführlich eingegangen. Das allgemeine Diagramm für die Selbstenergie der Photonen wird in Zukunft in Form der Polarisationsblase



$$\frac{1}{c} \Pi(\vec{q}, \omega) \quad (2.40)$$

dargestellt.

Die Bewegungsgleichung für die Photon-Greenfunktion (2.29) lautet

$$-\frac{\partial^2}{\partial t^2} D_{ij\perp}(\vec{q}, t) = \frac{\delta(t)}{c} \langle [A_i(\vec{q}), H], A_j(-\vec{q}) \rangle + \frac{1}{c} \ll [A_i(\vec{q}, t), H], H \rangle_i A_j(-\vec{q}) \gg .$$

Mit (2.38) und (2.31) ergibt sich

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \omega_{\vec{q}}^2\right) D_{ij\perp}(\vec{q}, t) = 4\pi c \delta(t) \left(\delta_{ij} - \frac{q_i q_j}{q^2}\right) + \sum_{\ell} 4\pi c \left(\delta_{i\ell} - \frac{q_i q_{\ell}}{q^2}\right) * \left(\frac{\omega_0^2}{4\pi c} D_{\ell j\perp}(\vec{q}, t) - \frac{e}{c} \ll j_{\ell}(\vec{q}, t); A_j(-\vec{q}) \gg\right), \quad (2.41)$$

wobei

$$\omega_0^2 = \frac{4\pi n e^2}{m_0} \quad (2.42)$$

die Plasmafrequenz der Elektronen ist.

Bezeichnen wir die Selbstenergie der Photonen mit $\hat{\Sigma}(\vec{q}, \omega)$, muß die Fouriertransformierte des letzten Terms von (2.41) gleich

$$\sum_{\ell, m} 4\pi c \left(\delta_{i\ell} - \frac{q_i q_{\ell}}{q^2}\right) \sum_{em}(\vec{q}, \omega) D_{mj\perp}(\vec{q}, \omega)$$

sein, woraus unmittelbar

$$\sum_{em}(\vec{q}, \omega) = \frac{\omega_0^2}{4\pi c} \delta_{e,m} - \frac{e}{c} \sum_j \ll j_{\ell}(\vec{q}, t); A_j(-\vec{q}) \gg_{\omega} D_{jm\perp}^{-1}(\vec{q}, \omega) \quad (2.43)$$

folgt.

Innerhalb der Theorie der linearen Antwort ergibt sich für die Korrelationsfunktion auf der rechten Seite von (2.43)

$$-e \ll j_e(\vec{q}, t); A_j(-\vec{q}) \gg_\omega = e^2 \sum_i \ll j_e(\vec{q}, t); j_i(-\vec{q}) \gg_\omega D_{ij\perp}(\vec{q}, \omega), \quad (2.44)$$

wobei die Strom-Strom-Korrelationsfunktion keine aus der Elektron-Photon-Wechselwirkung resultierenden Selbstenergie- und Vertexkorrekturen enthalten darf. Diese Einschränkung ist jedoch überflüssig, wenn man beachtet, daß die Aufsummation der Polarisationsblasen

in (2.44) bereits erfolgt ist, was wir in Zukunft durch einen Index sc (selfconsistent) an der Strom-Strom-Korrelationsfunktion kennzeichnen wollen.

Im Sinn und Geist der Theorie der Funktionalableitung reicht die Kenntnis der renormierten Strom-Strom-Korrelationsfunktion aus, um alle nichtlinearen Suszeptibilitäten zu bestimmen. So ergibt sich z.B. die nichtlineare Suszeptibilität $\chi^{(3)}$ aus der Funktionalableitung der Strom-Strom-Korrelationsfunktion nach der Photon-Greenfunktion¹⁷.

Setzt man (2.44) in (2.43) ein, folgt

$$\Sigma_{em}(\vec{q}, \omega) = \frac{\omega_0^2}{4\pi c} \sigma_{em} + \frac{e^2}{c} \ll j_e(\vec{q}, t); j_m(-\vec{q}) \gg_\omega^{sc} \quad (2.46)$$

$$= \Sigma_{\parallel}(\vec{q}, \omega) \frac{q_e q_m}{q^2} + \Sigma_{\perp}(\vec{q}, \omega) \left(\sigma_{em} - \frac{q_e q_m}{q^2} \right). \quad (2.47)$$

Bildet man die Kontraktion dieser Gleichung mit $\frac{q_e q_m}{q^2}$ und $\sigma_{em} - \frac{q_e q_m}{q^2}$, ergibt sich für die beiden Komponenten des Selbstenergie-Tensors

$$\begin{aligned} \Sigma_{\parallel}(\vec{q}, \omega) &= \frac{\omega_0^2}{4\pi c} + \frac{e^2}{c} \ll j_{\parallel}(\vec{q}, t); j_{\parallel}(-\vec{q}) \gg_\omega^{sc} \\ &= \frac{\omega_0^2}{4\pi c} + \frac{e^2}{q^2 c} \ll \vec{q} \vec{j}(\vec{q}, t); \vec{q} \vec{j}(-\vec{q}) \gg_\omega^{sc} \end{aligned} \quad (2.48)$$

und

$$\begin{aligned}\Sigma_{\perp}(\vec{q}, \omega) &= \frac{\omega_0^2}{4\pi c} + \frac{e^2}{c} \ll j_{\perp}(\vec{q}, t); j_{\perp}(-\vec{q}) \gg_{\omega}^{sc} \\ &= \frac{\omega_0^2}{4\pi c} + \frac{e^2}{2q^2 c} \ll \vec{q} \times \vec{j}(\vec{q}, t); \vec{q} \times \vec{j}(-\vec{q}) \gg_{\omega}^{sc}.\end{aligned}\quad (2.49)$$

Da in der Dysongleichung nur $\Sigma_{\perp}$ beiträgt, folgt für die transversale dielektrische Funktion (2.17)

$$\epsilon_{\perp}(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi}{(\omega + i\delta)^2} \Pi(\vec{q}, \omega)$$

mit

$$\Pi(\vec{q}, \omega) = c \Sigma_{\perp}(\vec{q}, \omega) = \frac{\omega_0^2}{4\pi} + e^2 \ll j_{\perp}(\vec{q}, t); j_{\perp}(-\vec{q}) \gg_{\omega}^{sc}. \quad (2.50)$$

Im Falle eines inhomogenen Mediums erhält man analog zu (2.50)

$$\Pi(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \frac{\omega_0^2}{4\pi} \delta(\vec{r} - \vec{r}') + e^2 \ll j_{\perp}(\vec{r}, t); j_{\perp}(\vec{r}') \gg_{\omega}^{sc}. \quad (2.51)$$

Diese Beziehung (und nicht (2.50)) ist immer dann zu verwenden, wenn man optische Spektren, wie z.B. die Reflexion am Halbraum, unter Berücksichtigung einer nichtlokalen Suszeptibilität (räumliche Dispersion) berechnen will. Man muß dann die Bewegungsgleichung für das elektrische Feld simultan mit der Bewegungsgleichung für die transversale Polarisation

$$\frac{D_{\perp}(\vec{r}, \omega) - E_{\perp}(\vec{r}, \omega)}{4\pi} = - \int d^3 r' \frac{\Pi(\vec{r}, \vec{r}', \omega)}{(\omega + i\delta)^2} E_{\perp}(\vec{r}', \omega)$$

lösen. Im Grenzfall $\vec{q} \rightarrow 0$ kann natürlich mit (2.50) gearbeitet werden.

Für den Fall, daß die Polarisationsfunktion keine internen transversalen Photonenlinien enthält, läßt sich (2.48) auf die übliche Form der Selbstenergie der longitudinalen Photonen (2.14) reduzieren.

Bezeichnet man den Hamiltonoperator ohne transversale Photonen mit H' und seine Eigenzustände/Eigenwerte mit $|m\rangle/E_m$, nimmt die longitudinale Strom-Strom-Korrelationsfunktion folgende Gestalt an⁴²:

$$\begin{aligned}\frac{e^2}{q^2 c} \ll \vec{q} \vec{j}(\vec{q}, t); \vec{q} \vec{j}(-\vec{q}) \gg_{\omega}^{sc} &= \frac{e^2}{q^2 c} \sum_{nm} \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} |\langle m | \vec{q} \vec{j}(\vec{q}) | n \rangle|^2 * \\ &* \frac{2 \omega_{nm}}{(\omega + i\delta)^2 - \omega_{nm}^2}\end{aligned}\quad (2.52)$$

mit

$$\omega_{nm} = E_n - E_m \quad (2.53)$$

$$Z = \sum_m e^{-\beta E_m}$$

und

$$\beta = \frac{1}{k_B T}.$$

Mit der Kontinuitätsgleichung (Teilchenzahlerhaltung)

$$\vec{q} \vec{j}(\vec{q}) = [\rho(\vec{q}), H'] = [\rho(\vec{q}), \sum_i \frac{p_i^2}{2m_0}] \quad (2.54)$$

folgt

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{q^2 c} \ll \vec{q} \vec{j}(\vec{q}, t); \vec{q} \vec{j}(-\vec{q}) \gg_{\omega}^{sc} &= \frac{e^2}{q^2 c} \sum_{nm} \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} |\langle m | \rho(\vec{q}) | n \rangle|^2 \frac{2 \omega_{nm}^3}{(\omega + i\delta)^2 - \omega_{nm}^2} \\ &= \frac{e^2}{q^2 c} \sum_{nm} \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} |\langle m | \rho(\vec{q}) | n \rangle|^2 2 \omega_{nm} \left(\frac{(\omega + i\delta)^2}{(\omega + i\delta)^2 - \omega_{nm}^2} - 1 \right). \end{aligned}$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß das gitterperiodische Potential lokal ist. Der von der 1 in der Klammer herrührende Term kompensiert gerade den Drude-Anteil der Selbstenergie (2.48) :

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{q^2 c} \sum_{nm} \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} 2 \omega_{nm} |\langle m | \rho(\vec{q}) | n \rangle|^2 &= \frac{e^2}{q^2 c} \sum_m \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \langle m | [[\rho(\vec{q}), H'], \rho(-\vec{q})] | m \rangle \\ &= \frac{e^2}{q^2 c} \sum_m \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \langle m | [\vec{q} \vec{j}(\vec{q}), \rho(-\vec{q})] | m \rangle \\ &= \frac{e^2}{q^2 c} \sum_m \frac{e^{-\beta E_m}}{Z} \langle m | \frac{n q^2}{m_0} | m \rangle \\ &= \frac{\omega_0^2}{4\pi c} \quad (\text{f-Summenregel}). \quad (2.55) \end{aligned}$$

Für die longitudinale Selbstenergie (2.48) ergibt sich damit

$$\Sigma_{||}(\vec{q}, \omega) = \frac{e^2 (\omega + i\delta)^2}{q^2 c} \ll \rho(\vec{q}, t); \rho(-\vec{q}) \gg_{\omega}^{sc},$$

woraus unmittelbar

$$\begin{aligned} \epsilon_{||}(\vec{q}, \omega) &= 1 - \frac{4\pi c}{(\omega + i\delta)^2} \Sigma_{||}(\vec{q}, \omega) \\ &= 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \ll \rho(\vec{q}, t); \rho(-\vec{q}) \gg_{\omega}^{sc} \quad (2.56) \end{aligned}$$

resultiert. Da (2.56) die Antwort des Systems auf ein (selbstkonsistentes) skalares Potential beschreibt, ist hiermit auch die Eichinvarianz der Theorie (als Folge der Teilchenzahlerhaltung) bewiesen. Bei der Auswertung von (2.56) ist natürlich wieder zu beachten, daß die Aufsummation der Polarisationsblasen bereits erfolgt ist. Will man diese Einschränkung umgehen, muß man statt (2.56) die Abschirmfunktion

$$\epsilon_{11}^{-1}(\vec{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \ll \rho(\vec{q}, t); \rho(-\vec{q}) \gg_{\omega} \quad (2.57)$$

berechnen.

Da die retardierte Photonen-Selbstenergie in der oberen Halbebene analytisch ist, genügen die longitudinale und die transversale dielektrische Funktion den Kramers-Kronig-Relationen

$$\operatorname{Re} \epsilon(\vec{q}, \omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\omega' \operatorname{Im} \epsilon(\vec{q}, \omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (2.58)$$

$$\operatorname{Im} \epsilon(\vec{q}, \omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\omega' (\operatorname{Re} \epsilon(\vec{q}, \omega') - 1)}{\omega^2 - \omega'^2}, \quad (2.59)$$

und zwar unabhängig davon, ob sie linear oder nichtlinear sind.

Aus (2.58) und der Tatsache, daß sowohl die longitudinale als auch die transversale dielektrische Funktion den Grenzwert

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \operatorname{Re} \epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2} + O\left(\frac{1}{\omega^4}\right) \quad (2.60)$$

besitzen, folgt weiterhin folgende Summenregel für das 1. Moment des Imaginärteils der dielektrischen Funktion :

$$\int_0^{\infty} d\omega \omega \operatorname{Im} \epsilon(\vec{q}, \omega) = \frac{\pi}{2} \omega_0^2. \quad (2.61)$$

(2.61) ist ein wichtiges Kriterium zum Testen von Ergebnissen.

Im nächsten Kapitel werden die bisher gewonnenen Ausdrücke für die dielektrische Funktion im Rahmen des Zweiband-Modells für Halbleiter weiter vereinfacht und für einige Spezialfälle diskutiert.

2.2 Longitudinale und transversale dielektrische Funktion eines direkten Halbleiters im Zweiband-Modell

Der Zustand eines Festkörpers wird üblicherweise mit Hilfe von Einteilchen-Wellenfunktionen, den sog. Blochfunktionen, beschrieben^{2,14}. Für die weiteren Rechnungen nehmen wir an, daß diese einer effektiven Schrödinger-Gleichung

$$\left(\frac{p^2}{2m_0} + \tilde{V}(\vec{r}) \right) \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = E_{\nu}(\vec{k}) \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) \quad (2.62)$$

genügen, wobei sich das Potential $\tilde{V}(\vec{r})$ aus dem gitterperiodischen Anteil der Elektron-Ion-Wechselwirkung und Anteilen der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zusammensetzt. Die explizite Struktur von $\tilde{V}(\vec{r})$ interessiert an dieser Stelle nicht, wir wollen nur voraussetzen, daß es die Symmetrie des Kristalls besitzt und lokal ist, bzw. daß (2.62) eichinvariant ist.

Da der Hamiltonoperator (2.62) mit dem Translationsoperator vertauscht, müssen seine Eigenfunktionen $\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$ dem sog. Bloch-schen Theorem

$$\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) \quad (2.63)$$

genügen, wobei $\vec{R}$ ein Gittervektor ist. Diese Gleichung wird durch

$$\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) \quad (2.64)$$

befriedigt, wenn die (hier auf die Elementarzelle V_0 normierten) Funktionen $u_{\vec{k}\nu}(\vec{r})$ gitterperiodisch sind. N gibt die Zahl der Elementarzellen an.

Der elektronische Anteil des Hamiltonoperators (2.31) lautet in der 2. Quantisierung

$$H' = \sum_s \int d^3r \psi_s^\dagger(\vec{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \right) \psi_s(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_{ss'} \int d^3r d^3r' \psi_s^\dagger(\vec{r}) \psi_{s'}^\dagger(\vec{r}') \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{s'}(\vec{r}') \psi_s(\vec{r}).$$

Die Ankopplung an die Phononen wollen wir erst im nächsten Kapitel berücksichtigen.

Entwickeln wir die Feldoperatoren nach den Lösungen von (2.62), ergibt sich die Bloch-Darstellung von H' :

$$H' = \sum_{\lambda} E_{\lambda} c_{\lambda}^{\dagger} c_{\lambda} + \sum_{\lambda \lambda'} \langle \lambda | V(\vec{r}) - \tilde{V}(\vec{r}) | \lambda' \rangle c_{\lambda}^{\dagger} c_{\lambda'} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda \lambda' \lambda'' \lambda'''} \langle \lambda \lambda' | \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} | \lambda'' \lambda''' \rangle c_{\lambda}^{\dagger} c_{\lambda'}^{\dagger} c_{\lambda''} c_{\lambda'''} . \quad (2.65)$$

Die Quantenzahlen λ beschreiben hier $\vec{k}, \nu$ und s . Aus Neutralitätsgründen muß man sich natürlich immer die mittlere Wechselwirkungsenergie der Ionen zu (2.65) hinzudenken.

Wie schon früher erwähnt, wollen wir im folgenden nur das oberste Valenz- (ν) und das unterste Leitungsband (c) betrachten, wobei wir annehmen, daß sich deren Extrema im Punkt $\vec{k}=0$ der 1. Brillouinzone (BZ) gegenüberliegen. Als weitere Vereinfachung wollen wir Umklapp-Prozesse generell vernachlässigen.

Die Einzelheiten der Projektion von (2.65) in den "Zweiband-Unterraum" bzw. ins Elektron-Loch-Bild (Dominant Term Approximation) sind in der einschlägigen Literatur zu finden und werden hier nicht weiter diskutiert. Als Ergebnis findet man im Wannier-Grenzfall^{18,19}

$$H' = \sum_{\vec{k}} \left[\left(E_g + \frac{k^2}{2m_e} \right) c_{\vec{k}}^{\dagger} c_{\vec{k}} + \frac{k^2}{2m_h} d_{\vec{k}}^{\dagger} d_{\vec{k}} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k} \vec{k}' \vec{q}} V(\vec{q}) \left[c_{\vec{k}-\vec{q}}^{\dagger} c_{\vec{k}'+\vec{q}}^{\dagger} c_{\vec{k}'} c_{\vec{k}} + d_{\vec{k}-\vec{q}}^{\dagger} d_{\vec{k}'+\vec{q}}^{\dagger} d_{\vec{k}'} d_{\vec{k}} - 2 c_{\vec{k}-\vec{q}}^{\dagger} c_{\vec{k}} d_{\vec{k}'+\vec{q}}^{\dagger} d_{\vec{k}'} \right] . \quad (2.66)$$

Die Quantenzahlen $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ schließen hierbei den Spin mit ein. c und d sind Elektronen- und Lochoperatoren, die aus den entsprechenden Blochoperatoren durch den Übergang $c_{\vec{k}c} \rightarrow c_{\vec{k}}$ und $c_{\vec{k}v} \rightarrow d_{\vec{k}}^{\dagger}$ hervorgehen, E_g ist die Bandlücke und $m_e = m_c$ und $m_h = -m_v$ sind die effektiven Massen von Elektronen und Löchern.

$$V(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_{\infty} q^2} \quad (2.67)$$

ist das statisch abgeschirmte Coulombpotential, wobei $\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{4\pi}$ die statische elektronische Interband-Polarisierbarkeit des (hier als homogen angenommenen) Hintergrundes der Kristallelektronen ist.

Natürlich kann der Hamiltonoperator (2.65) nicht direkt in den Operator (2.66) umgeformt werden. Der Übergang ist vielmehr so zu verstehen, daß (2.66) im Rahmen gewisser Näherungen die gleichen Bewegungsgleichungen für die Greenschen Funktionen von Valenz-, Leitungsband- und Paarzuständen wie (2.65) erzeugt.

Die Kriterien für die Gültigkeit von (2.66) wurden schon in der Einleitung ausführlich behandelt. Sofort ersichtlich ist die Tatsache, daß die Blochfunktionen von Valenz- und Leitungsband durch ebene Wellen approximiert sind, d.h. daß das System von Elektronen und Löchern als räumlich homogen angenommen wird. Diese Näherung und die Beschreibung der Bandenergien mit Hilfe von effektiven isotropen Massen gelten natürlich nur in der unmittelbaren Umgebung der Bandlücke. Die Einführung des statisch abgeschirmten Coulombpotentials setzt eine gegenüber der Bandlücke E_g kleine Exzitonenbindungsenergie und eine im Impulsraum um den Punkt $\vec{k}=0$ lokalisierte Wellenfunktion der Relativbewegung von Elektronen und Löchern voraus. Der Bohrsche Radius der Exzitonen muß wesentlich größer als die Gitterkonstante sein.

Quantitative Ausdrücke für die Bandmassen lassen sich mit Hilfe der sog. $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Methode angeben². Auf die Bestimmung von ϵ_∞ wird später eingegangen.

Bei der $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Methode nimmt man an, daß die Blochfunktionen an irgendeinem Referenzpunkt $\vec{k}_0$ der Brillouinzone, hier bei $\vec{k}_0=0$, bekannt sind. Man kann sie z.B. aus atomaren Orbitalen aufbauen. Die Bestimmung der Blochfunktionen in der Umgebung dieses Referenzpunktes kann nun durch Entwicklung nach den bekannten Lösungen $\varphi_{0\mu}(\vec{r})$ erfolgen :

$$\psi_{\vec{k}\nu}(\vec{r}) = \sum_{\mu} e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{0\mu}(\vec{r}) c_{\mu\nu}(\vec{k}).$$

Setzt man diesen Ansatz in (2.62) ein, ergibt sich folgende Bestimmungsgleichung für die Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu\nu}(\vec{k})$:

$$\sum_{\mu} \left[\left(E_{\mu}(0) + \frac{k^2}{2m_0} - E_{\nu}(\vec{k}) \right) \delta_{\mu'\mu} + \frac{\vec{k} \cdot \vec{p}_{\mu'\mu}}{m_0} \right] c_{\mu\nu}(\vec{k}) = 0 \quad (2.68)$$

mit

$$\vec{P}_{\mu'\mu} = \int_{V_0} d^3r \, u_{0\mu'}^*(\vec{r}) \vec{p} \, u_{0\mu}(\vec{r}). \quad (2.69)$$

Üblicherweise löst man (2.68) mit Störungstheorie. Für den Fall, daß man sich auf zwei Bänder beschränkt, etwa ein s-artiges Leitungs- und ein p-artiges Valenzband (wobei wir von der Entartung absehen wollen), kann (2.68) jedoch auch direkt gelöst werden. Aus der Bedingung, daß die Determinante verschwinden muß, folgt, wenn man $\vec{P}_{CV} = \vec{P}_{VC}^*$ als isotrop annimmt,

$$0 = \left(E_C(0) + \frac{k^2}{2m_0} - E_V(\vec{k}) \right) \left(E_V(0) + \frac{k^2}{2m_0} - E_V(\vec{k}) \right) - \frac{k^2 |P_{VC}|^2}{m_0^2}.$$

Setzt man noch $E_V(0)=0$ und $E_C(0)=E_g$, lauten die beiden Lösungen dieser Gleichung

$$E_V(\vec{k}) = \frac{E_g}{2} + \frac{k^2}{2m_0} \pm \sqrt{\frac{E_g^2}{4} + \frac{k^2 |P_{VC}|^2}{m_0^2}}. \quad (2.70)$$

Für kleine $\vec{k}$ ergibt sich die Effektivmassennäherung

$$E_C(\vec{k}) = E_g + \frac{k^2}{2m_0} \left(\frac{2|P_{VC}|^2}{m_0 E_g} + 1 \right) \equiv E_g + \frac{k^2}{2m_c} \quad (2.71)$$

$$E_V(\vec{k}) = - \frac{k^2}{2m_0} \left(\frac{2|P_{VC}|^2}{m_0 E_g} - 1 \right) \equiv - \frac{k^2}{2m_v}. \quad (2.72)$$

Für die reduzierte Elektron-Loch-Masse erhält man

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} = \frac{1}{m_c} - \frac{1}{m_v} = \frac{4|P_{VC}|^2}{m_0^2 E_g}. \quad (2.73)$$

Von dieser Beziehung werden wir später noch Gebrauch machen.

Im Prinzip gestattet (2.68) die Bestimmung der Bandenergien und Blochfunktionen in der ganzen Brillouinzone, wenn man die Dimension nur genügend groß wählt. Die Voraussetzung dafür ist natürlich, daß man experimentelle oder theoretische Werte für die entsprechenden Impulsmatrixelemente besitzt²⁰.

Die Parametrisierung des Kristalleinflusses auf die Elektronen und Löcher in Form der effektiven Massen und der dielektrischen Konstanten ϵ_{∞} erlaubt nun eine Übernahme der Vielteilchentheorie des homogenen Elektronengases^{5, 40, 42}, wobei als qualitativ neues Phänomen die Bindung von Elektronen und Löchern auftritt.

Für Frequenzen, die kleiner als jede Interbandfrequenz ($\ll E_g$) sind, setzt sich die longitudinale dielektrische Funktion (2.56) additiv aus dem Beitrag des Hintergrundes ϵ_∞ und aus den Einzelbeiträgen der Elektronen und Löcher zusammen :

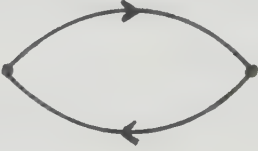
$$\epsilon_{||}(\vec{q}, \omega) = \epsilon_\infty - \frac{4\pi e^2}{q^2} P(\vec{q}, \omega) \quad (2.74)$$

mit

$$P(\vec{q}, \omega) = \sum_{i=e,h} \ll g_i(\vec{q}, t); g_i(-\vec{q}) \gg_\omega^{sc}. \quad (2.75)$$

Auf den Beitrag der gebundenen Zustände wollen wir erst in Kapitel 5 eingehen.

Eine exakte Auswertung von (2.75) ist nur im Rahmen der (zeitabhängigen) Hartree-Näherung (H oder TDH), d.h. für freie Teilchen, möglich. Diese Näherung wird üblicherweise als Random Phase Approximation (RPA) bezeichnet. Für freie Teilchen faktorisieren die Dichte-Dichte-Korrelationsfunktionen in (2.75) in jeweils zwei nackte Einteilchen-Greenfunktionen :

$$e^2 \ll g_i(\vec{q}, t); g_i(-\vec{q}) \gg_\omega^{sc} = \text{Diagram} \quad (2.76)$$


$$= e^2 \sum_{\vec{k}} \frac{f_{oi}(\epsilon_i(\vec{k})) - f_{oi}(\epsilon_i(\vec{k} + \vec{q}))}{\omega + i\delta - \epsilon_i(\vec{k} + \vec{q}) + \epsilon_i(\vec{k})} \quad (\text{Lindhard-Formel}) \quad (2.77)$$

mit

$$\epsilon_i(\vec{k}) = \begin{cases} E_g + \frac{k^2}{2m_e} & , i = e \\ \frac{k^2}{2m_h} & , i = h \end{cases} \quad (2.78)$$

$$f_{oi}(\epsilon_i(\vec{k})) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i(\vec{k}) - \mu_{oi})} + 1} \quad (2.79)$$

sind die Fermiverteilungen der freien Elektronen und Löcher (Dichte n_f) und μ_{oi} die entsprechenden chemischen Potentiale,

wie sie sich aus

$$n_i = n_f = \sum_{\vec{k}} f_{oi}(\epsilon_i(\vec{k})) \quad (2.80)$$

ergeben.

Die Frage nach der Berechtigung von (2.79), also nach der Gültigkeit der Quasigleichgewichtstheorie, soll hier nicht weiter erörtert werden. Sie wird in Kapitel 5 ausführlich behandelt.

In dem zu (2.74)/(2.77) gehörenden Anregungsspektrum treten zwei Bereiche individueller Paaranregungen und zwei kollektive Moden, die sog. optische und die sog. akustische Plasmamode, auf, letztere jedoch nie ungedämpft.

Wir wollen im folgenden kurz auf einige Modifikationen von (2.77) eingehen, die sich bei der Berücksichtigung von Bandstruktur-, Austausch- und Korrelationseffekten ergeben.

Den wichtigsten Bandstruktureffekt stellen die Intervallenzbandübergänge in den kubischen Verbindungen mit p-artigen Valenzbändern dar. Geht man über das oben geschilderte homogene isotrope Zweiband-Modell hinaus und berücksichtigt die Spin-Bahn-Kopplung, so wird die Valenzband-Entartung teilweise aufgehoben und man erhält ein sog. abgespaltenes Valenzband und zwei im Punkt $\vec{k}=0$ miteinander entartete Valenzbänder, das schwere (hh) und das leichte Lochband (lh). Übergänge zwischen den beiden letzten Bändern können bei bestimmten Ladungsträgerdichten energetisch genau in den Bereich der optischen Plasmamode fallen und somit zu einer endlichen Plasmonlebensdauer führen.

Die Berücksichtigung dieses Effektes in der longitudinalen dielektrischen Funktion erfolgt mit Hilfe der aus der Bloch-Darstellung von (2.56) in RPA resultierenden Formel von Ehrenreich und Cohen²⁴:

$$P(\vec{q}, \omega) = \sum_{\vec{k} \nu \nu'} |\langle \vec{k} \nu | e^{-i\vec{q}\vec{r}} | \vec{k} + \vec{q} \nu' \rangle|^2 \frac{f_{0\nu}(\epsilon_{\nu}(\vec{k})) - f_{0\nu'}(\epsilon_{\nu'}(\vec{k} + \vec{q}))}{\omega + i\delta - \epsilon_{\nu'}(\vec{k} + \vec{q}) + \epsilon_{\nu}(\vec{k})} \quad (2.81)$$

$\vec{k}$ steht hier wieder für Wellenzahl und Spin und ν für den Bandindex.

Nach Combescot und Nozierès kann die Kopplung zwischen gleichen Valenzbändern durch

$$|\langle \mathbf{k} \nu | e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \mathbf{k}+\vec{q} \nu \rangle|^2 = \frac{1}{4} [1 + 3 \cos^2 \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\vec{q}}]$$

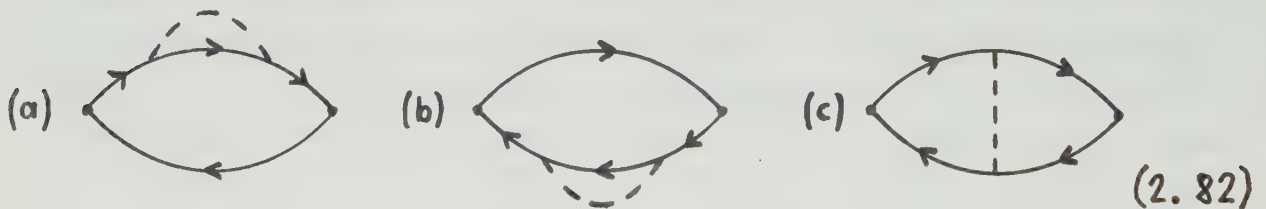
und die zwischen verschiedenen Valenzbändern durch

$$|\langle \mathbf{k} \nu | e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \mathbf{k}+\vec{q}, \nu' \rangle|^2 = \frac{3}{4} \sin^2 \theta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\vec{q}}$$

beschrieben werden²².

Die Berücksichtigung von Austausch- und Korrelationseffekten zwischen Ladungsträgern der gleichen Sorte erfolgt in der gleichen Weise wie beim homogenen Elektronengas. Sie führt zu einer erheblichen Modifikation der Lindhard-Formel.

In 1. Ordnung in der Coulombwechselwirkung erhält man folgende Korrekturen zu (2.76) (zur Abgrenzung von den transversalen Photonen lassen wir bei den longitudinalen Photonen die Pfeile an den Propagatoren weg) :



(a) und (b) sind Selbstenergiekorrekturen, während (c) eine Vertexkorrektur beschreibt, nämlich den Austausch von nackten longitudinalen Photonen zwischen Teilchen und Antiteilchen.

(2.82) stellt den Anfang einer Reihe dar, die man natürlich nicht exakt aufsummieren kann. Die einfachste Teilsummation dieser Reihe erfolgt in der (zeitabhängigen) Hartree-Fock-Näherung (HF oder TDHF), die von manchen Autoren auch verallgemeinerte RPA genannt wird. Schreiben wir die Polarisationsfunktion der Sorte i als Kontraktion einer Vierpunktfunktion,

$$P_i(\vec{q}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} P_i(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \vec{q}, \omega), \quad (2.83)$$

ergibt sich für letztere folgende Integralgleichung in HF :

$$\text{Diagram (2.84)} \quad (2.84)$$

$$\text{Diagram (2.85)} \quad (2.85)$$

Iteriert man (2.84), ergeben sich die sog. Leiterdiagramme, weshalb die HF-Näherung für die Polarisations- bzw. Vertexfunktion auch als Leiternäherung bezeichnet wird. (2.84) kann entweder numerisch oder (approximativ) mit Hilfe eines Variationsprinzips gelöst werden²³.

Die Lösung von (2.84) pflegt man in der Form der Clausius-Mossotti-Formel zu schreiben,

$$P_i(\vec{q}, \omega) = \frac{P_i^0(\vec{q}, \omega)}{1 + \frac{4\pi e^2}{\epsilon_0 q^2} g_{ix}(\vec{q}, \omega) P_i^0(\vec{q}, \omega)} \quad , \quad (2.86)$$

wobei $P_i^0(\vec{q}, \omega)$ durch den RPA-Wert (2.76) gegeben ist. Die Funktion $g_{ix}(\vec{q}, \omega)$, die proportional zur Selbstenergie der Polarisationsfunktion ist, bezeichnet man als Lokalfeldkorrektur. Sie berücksichtigt, daß ein Ladungsträger neben dem mittleren (Hartree-) Potential der anderen Ladungsträger auch ein aus der Ununterscheidbarkeit von Fermionen resultierendes Austauschpotential spürt²⁴.

Approximative Berechnungen der dynamischen Austauschkorrektur $g_{ix}(\vec{q}, \omega)$ wurden von verschiedenen Gruppen für das homogene Elektronengas bei $T=0K$ durchgeführt. Die Ergebnisse weisen zum Teil einige unphysikalische Singularitäten auf.

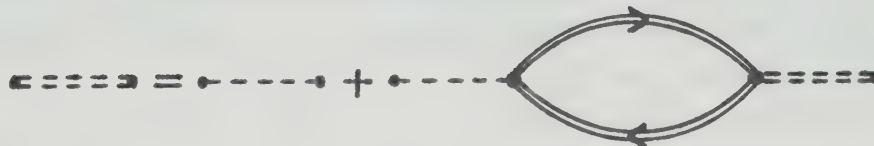
Über die Leiternäherung hinaus geht die modifizierte abgeschirmte HF (MSHF), die auch lineare V_S -Approximation oder abgeschirmte Leiternäherung genannt wird. Sie ermöglicht die Berücksichtigung von Korrelationen. Das fundamentale Gleichungssystem der MSHF lautet :



$$(2.87)$$



$$(2.88)$$



$$(2.89)$$

Die renormierte longitudinale Photon-Greenfunktion (2.89) ist hierbei gleich dem abgeschirmten Potential V_S , wie es aus (2.76) (mit renormierten G_i 's) und (2.74) resultiert.

Die durch das obige Gleichungssystem beschriebene Näherung stellt eine Vereinfachung der sog. abgeschirmten HF (SHF) dar und ist bezüglich der Einteilchen-Eigenschaften voll erhaltend (für die Zweiteilchen-Greenfunktion gilt nur die Teilchenzahlerhaltung). Unter der SHF verstehen wir die von Baym und Kadanoff diskutierte Shielded Interaction Approximation, bei der die irreduzible Teilchen-Antiteilchen-Wechselwirkung neben dem in V_S linearen Term noch zwei in V_S quadratische Beiträge enthält²⁵.

Die Lösung von (2.87) kann man wieder in der Form (2.86) schreiben, wenn man die dynamische Austauschkorrektur $g_{ix}(\vec{q}, \omega)$ durch eine dynamische Austausch- und Korrelationskorrektur $g_{ixc}(\vec{q}, \omega)$ ersetzt.

Wie die obige Abschweifung in die Vielteilchentheorie und in einige Details der Bandstruktur zeigt, ist es im allgemeinen notwendig, über (2.76) hinauszugehen, um eine realistische Beschreibung der Abschirmung durch ungebundene Ladungsträger zu erhalten. Dieses Problem erscheint jedoch als nebensächlich, wenn man bedenkt, daß die wesentlich wichtigere Elektron-Loch-Korrelation, also der Beitrag der gebundenen Zustände zur Polarisationsfunktion, bisher völlig vernachlässigt wurde (und zumindest in den in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen auch weiterhin vernachlässigt wird). In diesem Sinn wollen wir uns für die weiteren Rechnungen zunächst auf (2.76) beschränken. Erweiterungenmöglichkeiten hinsichtlich der Berücksichtigung von gebundenen Zuständen werden in Kapitel 5 diskutiert.

Wie einige nachfolgende Rechnungen zeigen, werden die wichtigsten Summenregeln für $\epsilon_{\parallel}(\vec{q}, \omega)$ nahezu vollständig durch die optische Plasmamode ausgeschöpft, was die Einführung einer einzigen effektiven Plasmamode (Single Plasmon Pole - SPP) zur Beschreibung des RPA-Anregungsspektrums nahelegt. Mit diesem Modell, das eine wesentliche Vereinfachung der Lindhard-Formel darstellt, wollen wir die Diskussion der longitudinalen dielektrischen Funktion abschließen ²⁶⁻²⁸.

Für den von uns betrachteten Fall der Abschirmung durch freie Elektronen und Löcher ist die f-Summenregel (2.55) folgendermaßen zu modifizieren :

$$\frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{nm} \frac{e^{\beta E_m}}{Z} 2\omega_{nm} |\langle m | \rho(\vec{q}) | n \rangle|^2 = \epsilon_{\infty} \omega_{p1}^2. \quad (2.90)$$

Der Beweis von (2.90) verläuft analog wie der von (2.55).

Die (Intraband-)Plasmafrequenz des angeregten Kristalls

$$\omega_{p1}^2 = \frac{4\pi n_f e^2}{\epsilon_{\infty} m} \quad (2.91)$$

enthält im Gegensatz zu (2.42) die effektive reduzierte Elektron-Loch-Masse und die Dichte der freien Ladungsträger (nicht die der Valenzelektronen).

Beachten wir, daß analog zu (2.57) nun

$$\frac{1}{\epsilon_{\parallel}(\vec{q}, \omega)} = \frac{1}{\epsilon_{\infty}} + \frac{4\pi e^2}{\epsilon_{\infty}^2 q^2} \ll \rho(\vec{q}, t); \rho(-\vec{q}) \gg_{\omega} \quad (2.92)$$

gilt, können wir statt (2.90) auch

$$\int_0^{\infty} d\omega \omega \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon_{\parallel}(\vec{q}, \omega)} = - \frac{\pi}{2} \frac{\omega_{p1}^2}{\varepsilon_{\infty}} \quad (2.93)$$

schreiben.

Aus der Spektraldarstellung der inversen longitudinalen dielektrischen Funktion (Kramers-Kronig-Relationen) folgt weiterhin die sog. perfekte Abschirmungs-Summenregel

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon_{\parallel}(\vec{q}, \omega)} = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \frac{\pi}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\parallel}(\vec{q})} - \frac{1}{\varepsilon_{\infty}} \right) = - \frac{\pi}{2\varepsilon_{\infty}} \quad (2.94)$$

Aus dem Hochfrequenz-Grenzfall von $\varepsilon_{\parallel}(\vec{q}, \omega)$ ergibt sich die sog. Leitfähigkeits-Summenregel (siehe (2.61))

$$\int_0^{\infty} d\omega \omega \operatorname{Im} \varepsilon_{\parallel}(\vec{q}, \omega) = \frac{\pi}{2} \varepsilon_{\infty} \omega_{p1}^2 \quad (2.95)$$

Die letzte wichtige Summenregel ist die sog. Kompressibilitäts-Summenregel⁴², die für freie Elektronen und Löcher die Form

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \operatorname{Im} \varepsilon_{\parallel}(\vec{q}, \omega) = \frac{2\pi^2 e^2}{q^2} n_f^2 \sum_i K_{oi} \quad (2.96)$$

mit

$$K_{oi} = \frac{1}{n_f^2} \frac{\partial n_f}{\partial \mu_{oi}} \quad (2.97)$$

annimmt. (2.96) folgt sofort aus (2.74)-(2.77), wenn man

$$\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} P^0(\vec{q}, \omega) = - \sum_i \frac{\partial n_f}{\partial \mu_{oi}}$$

beachtet.

Es ist leicht zu zeigen, daß alle vier Summenregeln durch den SPP-Ansatz

$$\frac{1}{\varepsilon_{\parallel}(\vec{q}, \omega)} = \frac{1}{\varepsilon_{\infty}} \left(1 + \frac{\omega_{p1}^2}{(\omega + i\sigma)^2 - \omega_{\vec{q}}^2} \right) \quad (2.98)$$

bzw.

$$\varepsilon_{\parallel}(\vec{q}, \omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_{p1}^2}{(\omega + i\sigma)^2 + \omega_{p1}^2 - \omega_{\vec{q}}^2} \right) \quad (2.99)$$

befriedigt werden, wenn man für die effektive Plasmondispersion die Form

$$\omega_{\vec{q}}^2 = \omega_{p1}^2 \left(1 + \frac{q^2}{q_0^2} \right) + Dq^4 \quad (2.100)$$

annimmt, wobei

$$q_0^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_{\infty}} \sum_i \frac{\partial n_f}{\partial \mu_{oi}} \quad (2.101)$$

das Quadrat der Abschirmwellenzahl ist.

Für kleine Temperaturen geht q_0 in die Thomas-Fermi-Wellenzahl

$$q_{TF}^2 = \frac{4e^2 k_F}{\pi \epsilon_{\infty}} (m_e + m_h) \quad (2.102)$$

und für große Temperaturen in die Debye-Hückel-Wellenzahl

$$q_{DH}^2 = \frac{8\pi n_f e^2}{\epsilon_{\infty} k_B T} \quad (2.103)$$

über.

$$k_F = (3\pi^2 n_f)^{1/3} \quad (2.104)$$

ist hierbei die Fermi-Wellenzahl.

Der q^4 -Term in (2.100) ist der Anpassparameter des SPP-Modells. Er soll für große $\vec{q}$ das Kontinuum der individuellen Teilchen-Antiteilchen-Anregungen des RPA-Anregungsspektrums repräsentieren und wird deshalb in der Regel als dessen mittlere Dispersion

$$Dq^4 = \frac{1}{4} \left(\frac{q^2}{2m_e} + \frac{q^2}{2m_h} \right)^2 = \frac{q^4}{16m^2} \quad (2.105)$$

gewählt.

Den Einfluß von Intervallenzbandübergängen und anderen dissipativen Prozessen kann man nachträglich in der Spektraldarstellung berücksichtigen :

$$\frac{1}{\epsilon_{||}(\vec{q}, \omega)} = \frac{1}{\epsilon_{\infty}} \left[1 + \int_0^{\infty} d\omega' F(\vec{q}, \omega') \left(\frac{1}{\omega - \omega' + i\delta} - \frac{1}{\omega + \omega' + i\delta} \right) \right]$$

mit

$$F(\vec{q}, \omega) = \frac{\omega_{pi}^2 \Gamma_{\vec{q}}}{2\pi \omega_{\vec{q}}} \left[\frac{1}{(\omega - \omega_{\vec{q}})^2 + \Gamma_{\vec{q}}^2} - \frac{1}{(\omega + \omega_{\vec{q}})^2 + \Gamma_{\vec{q}}^2} \right].$$

$\Gamma_{\vec{q}}$ ist hierbei die Dämpfung der effektiven Plasmamode. Die Parameter der SPP sind jetzt natürlich zu modifizieren²⁷.

Wie die obigen Rechnungen zeigen, hat man mit der SPP eine alle wichtigen Summenregeln erfüllende und trotzdem sehr einfache Beschreibung der Abschirmung durch freie Ladungsträger in der Hand. Für die Zukunft erscheint es deshalb sinnvoll, dieses Modell so zu erweitern, daß auch gebundene Zustände berücksichtigt werden.

Bevor wir nun die einfachsten Eigenschaften der optischen dielektrischen Funktion eines direkten Halbleiters im Zweiband-Modell diskutieren, wollen wir eine Abschätzung der elektronischen Polarisierbarkeit des Hintergrundes durchführen. Dazu gehen wir von der Beziehung (2.56) für die longitudinale dielektrische Funktion aus. Im langwelligen Grenzfall erhalten wir

$$\begin{aligned}\epsilon(\omega) &= \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \epsilon_{\parallel}(\vec{q}, \omega) \\ &= 1 - \frac{\omega_0^2}{(\omega + i\delta)^2} - \frac{4\pi e^2}{(\omega + i\delta)^2} \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \sum_n |\langle 0 | \frac{\vec{p}(\vec{q})}{q} | n \rangle|^2 \frac{2\omega_{no}^3}{(\omega + i\delta)^2 - \omega_{no}^2}, \quad (2.106)\end{aligned}$$

wobei $|0\rangle$ der Grundzustand des Kristalls (volles Valenzband) ist. Zu der Summe über die angeregten Zustände n tragen nur Interbandübergänge bei. Für kleine Frequenzen kann der Bandeffekt vernachlässigt und ω_{no}^2 näherungsweise durch das Quadrat einer effektiven Lücke $\tilde{E}_g \approx E_g$ ersetzt werden. Unter Verwendung der f-Summenregel (2.55) erhalten wir damit

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \approx 1 + \frac{\omega_0^2}{\tilde{E}_g^2}. \quad (2.107)$$

Zur Berechnung der optischen dielektrischen Funktion im Spektralbereich unterhalb der Bandkante spalten wir die Plasmafrequenz ω_0^2 in die Beiträge der einzelnen Oszillatoren auf und berücksichtigen nur den Anteil $\tilde{\omega}_0^2$ des ls-Exzitons. Die restlichen Oszillatoren werden durch einen Hintergrund $\tilde{\epsilon}_{\infty}$ repräsentiert. Im langwelligen Grenzfall (Dipolnäherung) erhalten wir aus (2.106)

$$\epsilon(\omega) \approx \tilde{\epsilon}_{\infty} - \frac{\tilde{\omega}_0^2}{(\omega + i\delta)^2} - \frac{2 \cdot 4\pi e^2 |\langle 0 | \vec{e} \vec{r} | x \rangle|^2 2\omega_x^3}{(\omega + i\delta)^2 [(\omega + i\delta)^2 - \omega_x^2]}, \quad (2.108)$$

wobei $|x\rangle$ der Exzitonenzustand und ω_x die Exzitonenenergie ist. $\vec{e}$ ist ein Einheitsvektor (wir setzen wieder Isotropie voraus). Der Faktor 2 in (2.108) rührt von der Spinsummation her.

Vergleichen wir (2.108) mit (2.106), können wir $\tilde{\epsilon}_\infty - 1$ mit dem Beitrag aller Zustände $|n\rangle \neq |x\rangle$, genommen bei der Frequenz ω_x , identifizieren.

Mit

$$\tilde{\omega}_0^2 = 16\pi e^2 \omega_x |\langle 0 | \vec{e} \vec{r} | x \rangle|^2 \quad (2.109)$$

ergibt sich aus (2.108)

$$\epsilon(\omega) = \tilde{\epsilon}_\infty - \frac{\tilde{\omega}_0^2}{(\omega + i\sigma)^2 - \omega_x^2} \quad (2.110)$$

Dieses Ergebnis folgt im Rahmen der Dipolnäherung auch aus der Formel

$$\epsilon(\omega) = 1 - 4\pi \ll \vec{e} \vec{P}(t); \vec{e} \vec{P} \gg_\omega^{sc}, \quad (2.111)$$

wobei $\vec{P}$ der Dipoloperator ist. Der Übergang in die Dipoleichung, den man unter Ausnutzung der f-Summenregel und von

$$-i \langle 0 | \vec{r} | n \rangle = \frac{\langle 0 | \frac{\vec{P}}{m_0} | n \rangle}{\omega_{n0}} \quad (2.112)$$

vollziehen kann, setzt dabei wie immer voraus, daß die Einteilchen- und Zweiteilchenzustände in derselben erhaltenden Näherung berechnet werden.

Die in (2.110) eingehenden Parameter werden üblicherweise durch Anpassung der experimentell bestimmten Polaritonendispersion festgelegt. Bezeichnen wir die Nullstelle von (2.110) mit E_L (longitudinales Exziton) und die Frequenz des nackten Exzitons mit $E_T = \omega_x$, folgt mit $\tilde{\epsilon}_0 = \epsilon(0)$ die makroskopische Lyddane-Sachs-Teller-Relation

$$\frac{E_L^2}{E_T^2} = 1 + \frac{\tilde{\omega}_0^2}{\tilde{\epsilon}_\infty \omega_x^2} = \frac{\tilde{\epsilon}_0}{\tilde{\epsilon}_\infty} \quad (2.113)$$

bzw.

$$\tilde{\omega}_0^2 = \tilde{\epsilon}_\infty (E_L^2 - E_T^2) \approx 2\omega_x \tilde{\epsilon}_\infty \Delta_{LT} \quad (2.114)$$

mit

$$\Delta_{LT} = E_L - E_T \ll E_T. \quad (2.115)$$

Δ_{LT} ist hierbei die sog. Longitudinal-Transversal-Aufspaltung, also die Breite des Stopbandes, die experimentell sehr genau bestimmt werden kann. E_T sollte man nicht als Energie eines transversalen Exzitons bezeichnen (transversale Exzitonen sind Polaritonen).

Aus (2.109) und (2.114) ergibt sich die Abschätzung

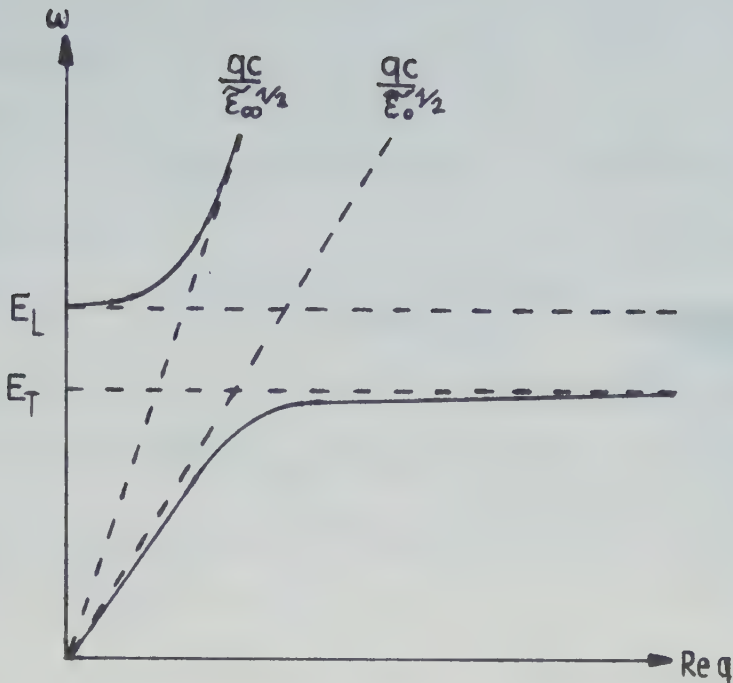
$$\Delta_{LT} \approx \frac{8\pi e^2 |\langle 0 | \vec{e} \vec{r} | x \rangle|^2}{\tilde{\epsilon}_\infty}.$$

Bevor wir die Beziehung (2.110) weiter diskutieren, wollen wir sie noch etwas verallgemeinern, indem wir die $\vec{q}$ -Abhängigkeit der Polarisation (räumliche Dispersion) berücksichtigen. Aus der Gleichung (2.50) erhalten wir bei Beschränkung auf Beiträge bis zur Ordnung q^2 analog zu oben

$$\epsilon_\perp(\vec{q}, \omega) \approx \tilde{\epsilon}_\infty - \frac{\tilde{\omega}_0^2}{(\omega + i\delta)^2 - \omega_x^2(\vec{q})}. \quad (2.116)$$

(2.116) ist das Standardmodell zur Beschreibung exzitonischer Polaritonen bei räumlicher Dispersion. Wie wir in Kapitel 4 noch sehen werden, läßt sich diese optische dielektrische Funktion auch aus einem Quasiteilchen-Hamiltonoperator, wie er zuerst von Hopfield eingeführt wurde, gewinnen³⁰.

Das aus (2.110) und (2.20) resultierende Polaritonenspektrum ist in Figur 1 schematisch dargestellt.



Figur 1. Polaritonenspektrum (ohne räumliche Dispersion).

Im Bereich zwischen E_L und E_T (Stopband) ist $\epsilon(\omega)$ negativ, d.h. der Wellenvektor $\vec{q}$ ist hier rein imaginär. In diesem Bereich propagiert keine Polaritonenmode (im Volumen). Für $\omega > E_L$ (oberer Polaritonenast) und $\omega < E_T$ (unterer Polaritonenast) erhält man je nach der Größe von $\vec{q}$ mehr oder weniger exzitonen- bzw. photonenartige Polaritonen, wobei jeweils eine hin- und rücklaufende Welle existieren.

Berücksichtigt man den Effekt der räumlichen Dispersion, schmiegt sich der untere Polaritonenast an $\omega_x(\vec{q})$ an. Man erhält nun stets zu jeder Frequenz $\omega > E_L$ zwei propagierende Eigenmoden. Diese Tatsache führt bei der Berechnung der optischen Eigenschaften von endlichen Kristallen anscheinend auf das sog. ABC-Problem (Additional Boundary Condition). "Anscheinend" deshalb, weil sich dieses Problem überhaupt nicht stellt. Wie schon früher erwähnt, können Formeln wie (2.116) nicht Ausgangspunkt irgendwelcher Betrachtungen für endliche Systeme sein. Vielmehr muß man die nichtlokale Suszeptibilität unter Berücksichtigung der Oberfläche aus einer mikroskopischen Theorie berechnen.

Zum Abschluß dieses Kapitels wollen wir noch die Beiträge der im Bandkantenbereich über dem ls-Exziton liegenden Anregungen untersuchen und die entsprechenden Oszillatorstärken berechnen. Dazu gehen wir von der Gleichung (2.111) aus und entwickeln den Dipoloperator $\vec{P}$ nach Paaroperatoren :

$$\vec{P} = e \sum_{\vec{k}} (\vec{M}_{vc}(\vec{k}) d_{-\vec{k}} c_{\vec{k}} + h.c.) \quad (2.117)$$

mit

$$\vec{M}_{vc}(\vec{k}) = \int_{V_0} d^3r \psi_{\vec{k}v}^*(\vec{r}) \vec{r} \psi_{\vec{k}c}(\vec{r}). \quad (2.118)$$

Für die optische dielektrische Funktion ergibt sich damit

$$\epsilon(\omega) = \tilde{\epsilon}_{\infty} - 4\pi e^2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} (M_{vc\perp}(\vec{k}) M_{vc\perp}^*(\vec{k}') G(\vec{k}, \vec{k}', \omega) + c.c. (-\omega)), \quad (2.119)$$

wobei

$$\begin{aligned} G(\vec{k}, \vec{k}', \omega) &= \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} G_{\vec{q}}(\vec{k}, \vec{k}', \omega) \\ &= \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \ll d_{-\vec{k}}(t) c_{\vec{k}+\vec{q}}(t); c_{\vec{k}'+\vec{q}}^\dagger d_{-\vec{k}'}^\dagger \gg_{\omega}^{sc} \end{aligned} \quad (2.120)$$

die retardierte Paar-Greenfunktion ist. $\tilde{\epsilon}_{\infty}$ repräsentiert wieder diejenigen Anteile der optischen dielektrischen Funktion, die im Spektralbereich um die Bandkante außer Resonanz sind.

Im Grenzfall verschwindender Paardichte erfüllt G die Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE) (2.84) :

$$G_{\vec{q}}(\vec{k}, \vec{k}', \omega) = G_{\vec{q}}^0(\vec{k}, \vec{k}', \omega) - \sum_{\vec{k}'' \vec{k}'''} G_{\vec{q}}^0(\vec{k}, \vec{k}'', \omega) V(\vec{k}'' - \vec{k}''') \delta_{s'' s'''} G_{\vec{q}}(\vec{k}'', \vec{k}', \omega) \quad (2.121)$$

mit

$$G_{\vec{q}}^0(\vec{k}, \vec{k}', \omega) = \frac{\delta_{\vec{k}, \vec{k}'}}{\omega + i\delta - \epsilon_c(\vec{k} + \vec{q}) - \epsilon_v(-\vec{k})} \quad (2.122)$$

Entwickeln wir G nach den Lösungen der homogenen BSE,

$$(E_n(\vec{q}) - \epsilon_c(\vec{p} + \vec{q}) - \epsilon_v(-\vec{p})) \varphi_n(\vec{p} + \vec{q}) = - \sum_{\vec{p}'} V(\vec{p} - \vec{p}') \varphi_n(\vec{p}' + \vec{q}) \quad (2.123)$$

bzw.

$$(E_n(\vec{q}) - E_g - \frac{p^2}{2m} - \frac{q^2}{2M}) \varphi_n(\vec{p}) = - \sum_{\vec{p}'} V(\vec{p} - \vec{p}') \varphi_n(\vec{p}') \quad (2.124)$$

mit

$$M = m_e + m_h$$

$$a = \frac{m_h}{M} = 1 - b,$$

(2.125)

ergibt sich

$$G_{\vec{q}}(\vec{k}, \vec{k}', \omega) = \sum_n \frac{\varphi_n(\vec{k} + a\vec{q}) \varphi_n^*(\vec{k}' + a\vec{q})}{\omega + i\sigma - E_n(\vec{q})} \delta_{ss'}. \quad (2.126)$$

Einsetzen in (2.119) liefert

$$\varepsilon(\omega) = \tilde{\varepsilon}_\infty - 4\pi e^2 \sum_n |M_{n\perp}|^2 \frac{2E_n}{(\omega + i\sigma)^2 - E_n^2}, \quad (2.127)$$

wobei

$$M_{n\perp} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} M_{vc\perp}(\vec{k}) \varphi_n(\vec{k}) \quad (2.128)$$

ist und die Spinsummation nun in der Summe über die Zustände n enthalten ist.

Drücken wir das Dipolmatrixelement nach (2.112) durch das Impulsmatrixelement aus, erhalten wir

$$\varepsilon(\omega) = \tilde{\varepsilon}_\infty - \frac{8\pi e^2}{m_0^2} \sum_n \frac{|p_{n\perp}|^2}{E_n} \frac{1}{(\omega + i\sigma)^2 - E_n^2} \quad (2.129)$$

mit

$$p_{n\perp} = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \int_{V_0} d^3r \, v_{\vec{k}v}^*(\vec{r}) p_{\perp} v_{\vec{k}c}(\vec{r}) \varphi_n(\vec{k}). \quad (2.130)$$

Auf Grund der Lokalisation der Wellenfunktionen um $\vec{k}=0$ können wir das Impulsmatrixelement durch seinen Wert an der Bandkante ersetzen, womit

$$p_{n\perp} \simeq p_{vc\perp} \varphi_n(\vec{r}=0) \quad (2.131)$$

folgt. Die Oszillatorstärken sind also im wesentlichen durch die Wahrscheinlichkeit, daß sich das Elektron und das Loch am selben Ort aufhalten, bestimmt.

Für die Eigenwerte und die s-artigen Eigenfunktionen der Schrödingergleichung (2.124) erhalten wir

$$E_n(\vec{q}) = \begin{cases} E_g - \frac{E_0}{n^2} + \frac{q^2}{2M} & , n \text{ diskret} \\ E_g + \frac{k^2}{2m} + \frac{q^2}{2M} & , n = \frac{-i}{a_0 k} \end{cases} \quad (2.132)$$

und

$$|\varphi_n(\vec{r}=0)|^2 = \begin{cases} \frac{1}{\pi n^3 a_0^3} & , n \text{ diskret} \\ \frac{\pi e^{\frac{\pi}{a_0 k}}}{a_0 k \sinh \frac{\pi}{a_0 k}} & , n = \frac{-i}{a_0 k} \end{cases} \quad (2.133)$$

mit

$$E_0 = \frac{e^2}{2 \epsilon_\infty a_0} = \frac{1}{2 m a_0^2} \quad (2.134)$$

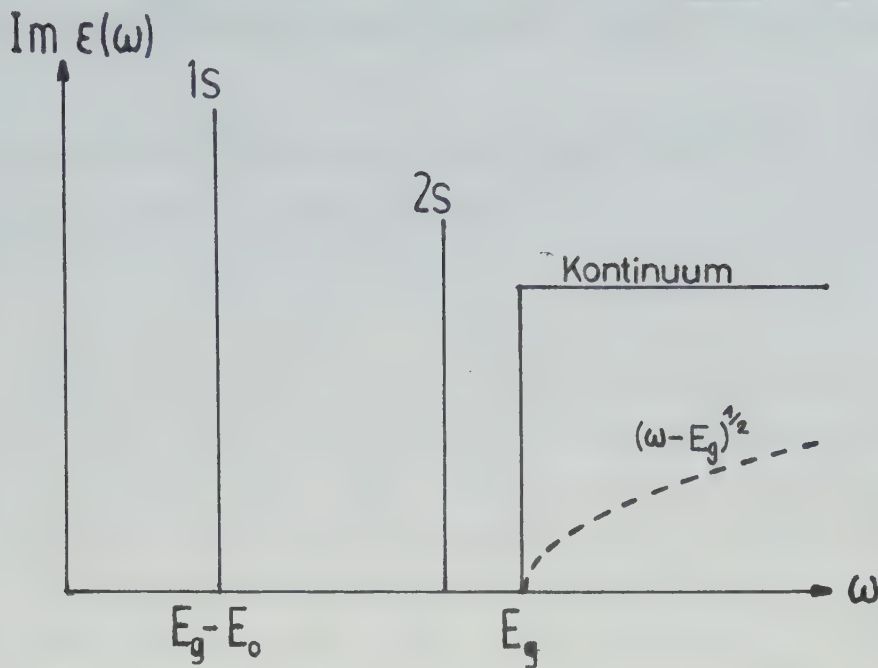
und

$$a_0 = \frac{\epsilon_\infty}{m e^2} . \quad (2.135)$$

Fassen wir die bisherigen Ergebnisse zusammen, ergibt sich für den Imaginärteil der optischen dielektrischen Funktion in Bandkanten­nähe die sog. Elliot-Formel ³¹

$$\text{Im } \epsilon(\omega) \simeq \frac{4 \pi^2 e^2 |p_{vc\perp}|^2}{m_0^2 \omega^2} \sum_n |\varphi_n(\vec{r}=0)|^2 \delta(\omega - E_n). \quad (2.136)$$

Das resultierende Spektrum ist in Figur 2 skizziert :



Figur 2. Zustandsdichte eines direkten Halbleiters in Bandkanten-nähe.

Von den diskreten Linien sind in der Regel nur die ersten zwei oder drei aufgelöst. Der Rest ist zu einem Hintergrund ausgeschmiert, der kontinuierlich in das Paar-Kontinuum übergeht. Auch im Paar-Kontinuum ist die Elektron-Loch-Korrelation noch wirksam. Sie führt zu einem starken "Enhancement" der Zustandsdichte und damit zu erheblichen Abweichungen von der wurzelförmigen Linienform freier Elektron-Loch-Paare

$$\text{Im } \epsilon(\omega) \approx \frac{4\pi^2 e^2 |p_{vc}|^2}{m_0^2 \omega^2} \sum_{\vec{k}} \delta(\omega - E_g - \frac{k^2}{2m}), \quad (2.137)$$

die in Figur 2 gestrichelt eingezeichnet ist.

In den folgenden drei Kapiteln wollen wir untersuchen, inwieweit das in Figur 2 skizzierte Spektrum durch dissipative und nichtlineare Prozesse modifiziert wird. In den Kapiteln 3 und 4 werden wir uns dabei auf die Betrachtung des 1s-Exzitons beschränken und den Einfluss von LO-Phononen und von photonenartigen Polaritonen auf seine Linienform berechnen. Kapitel 5 ist schließlich wieder dem Gesamtspektrum im Bandkantenbereich bei endlichen Besetzungszahlen gewidmet.

3. Exziton-LO-Phonon-Wechselwirkung : Urbach-Regel

3.1 Theoretische Grundlagen und experimentelle Befunde

Bisher haben wir angenommen, daß sich die Atomkerne in ihren Ruhelagen, die Anlaß zur Kristallsymmetrie geben, befinden (statische Näherung). Die Abschirmung der Elektron-Loch-Wechselwirkung war rein elektronischer Natur und beruhte auf der Polarisierung der Kristallelektronen durch das elektrische Feld des betrachteten Elektron-Loch-Paares. Unter der Bedingung, daß die Exzitonenbindungsenergie sehr viel kleiner als die Bandlücke E_g war, konnten wir den elektronischen Anteil der longitudinalen dielektrischen Funktion des nichtangeregten Kristalls durch seinen statischen Wert ϵ_∞ ersetzen. Mit dieser Näherung war es möglich, die Mehrfachstreuung (Final State Interaction) des Elektrons (Impuls $\vec{k}_e = \vec{k} + b\vec{q}$) und des Lochs (Impuls $\vec{k}_h = -\vec{k} + a\vec{q}$) im Rahmen der Leiternäherung exakt zu behandeln.

Um der Realität gerecht zu werden, müssen wir nun berücksichtigen, daß der Kristall durch das Elektron-Loch-Paar deformiert wird. Neben dem Beitrag der elektronischen Polarisation müssen wir also auch den Beitrag der Polarisation des Gitters in die Abschirmung der Elektron-Loch-Wechselwirkung miteinbeziehen.

Die Gitterdeformation wird in den ionischen Verbindungen vor allem durch die Erzeugung von longitudinalen optischen Phononen (LO-Phononen) durch das Elektron-Loch-Paar bewirkt. Die Ankopplung dieser Phononen an die Elektronen und Löcher wollen wir mit Hilfe des Fröhlich-Hamiltonoperators³²

$$H_{int} = \sum_{\vec{q}} M(\vec{q}) (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^{\dagger}) (g_e(-\vec{q}) - g_h(-\vec{q})) \quad (3.1)$$

mit

$$M(\vec{q}) = \left(\frac{2\pi e^2 \omega_L}{\epsilon^* q^2} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

und

$$\frac{1}{\epsilon^*} = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \quad (3.3)$$

beschreiben. ω_L ist hierbei die dispersionlose Energie der LO-Phononen (Einstein-Modell), ϵ_0 ist die statische dielektrische

Konstante des Kristalls. Auf eventuell notwendige Modifikationen dieses Hamiltonoperators wollen wir im nächsten Abschnitt eingehen.

(3.1) führt bekanntlich zu einer Abschirmung der Coulombwechselwirkung mit (siehe auch (2.110))

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \omega_T^2}{(\omega + i\delta)^2 - \omega_T^2}, \quad \omega \ll E_g, \quad (3.4)$$

wobei

$$\omega_T = \sqrt{\frac{\epsilon_{\infty}}{\epsilon_0}} \omega_L \quad (3.5)$$

die sog. Reststrahlenfrequenz ist.

Dieses Ergebnis erhält man aus der Dysongleichung für das abgeschirmte Coulombpotential, die z.B. in der RPA lautet :

$$+ \quad (3.6)$$

Die Schlangenlinie ist hierbei die retardierte Phonon-Greenfunktion

$$D(\vec{q}, \omega) = \frac{2\omega_L}{(\omega + i\delta)^2 - \omega_L^2} \quad (3.7)$$

Ausgeschrieben lautet (3.6)

$$V_S(\vec{q}, \omega) = \left(V(\vec{q}) + M^2(\vec{q}) D(\vec{q}, \omega) \right) \left(1 + P(\vec{q}, \omega) V_S(\vec{q}, \omega) \right), \quad (3.8)$$

wobei $P(\vec{q}, \omega)$ die schon bekannte, für den nichtangeregten Kristall verschwindende Intraband-Polarisationsfunktion ist. Löst man (3.8) nach V_S auf, ergibt sich

$$\begin{aligned} V_S(\vec{q}, \omega) &= V(\vec{q}) / \left(1 / \left(1 + \frac{M^2(\vec{q})}{V(\vec{q})} D(\vec{q}, \omega) \right) - V(\vec{q}) P(\vec{q}, \omega) \right) \\ &= \frac{4\pi e^2}{q^2} / \left(\epsilon_{\infty} - \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}) \omega_T^2}{(\omega + i\delta)^2 - \omega_T^2} - \frac{4\pi e^2}{q^2} P(\vec{q}, \omega) \right). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Der Ausgangspunkt der beiden erfolgreichsten, auf Ideen von Toyozawa³³ und Redfield³⁴ bzw. Dexter³⁵ zurückgehenden Theorien zur Exziton-LO-Phonon-Wechselwirkung ist nun nicht etwa die Bewegungsgleichung für die Paar-Greenfunktion (2.120) sondern gleich das Exzitonenbild. Diese Methode bietet den großen Vorteil, daß sich das Problem der Mehrfachstreuung von Elektronen und Löchern und damit auch das Problem der Gleichbehandlung von Einteilchen-Selbstenergien und Vertexkorrekturen formal erübrigen. Es ist somit auch nicht notwendig, gesondert auf das Polaronenkonzept einzugehen. In beiden Theorien wird der Einfluß der LO-Phononen auf die Exzitonen in Form eines statischen fluktuierenden Potentials / Feldes parametrisiert und das Restproblem nahezu exakt gelöst. Der fundamentale Unterschied zwischen den Theorien besteht darin, daß die Renormierung der Zustandsdichte des ls-Exzitons bei endlichen Temperaturen zwei grundsätzlich verschiedenen Prozessen, nämlich seiner Intra- und seiner Interbandstreuung, zugeschrieben wird.

Im Exzitonenbild lautet der Hamiltonoperator H' unter Berücksichtigung der Exziton-Phonon-Kopplung

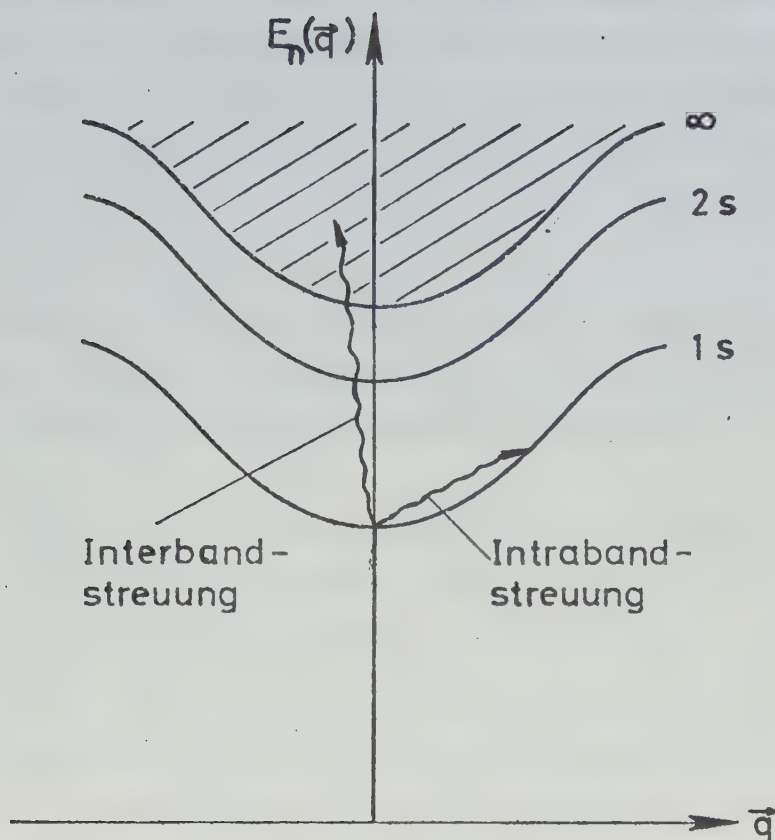
$$H' = \sum_{n\vec{q}} E_n(\vec{q}) S_{n\vec{q}}^{\dagger} S_{n\vec{q}} + \sum_{\vec{q}} \omega_L (b_{\vec{q}}^{\dagger} b_{\vec{q}} + \frac{1}{2}) + \sum_{\substack{n,m \\ \vec{p}, \vec{q}}} M(\vec{q}) \langle n | e^{i\vec{a}\vec{q}\vec{r}} - e^{-i\vec{b}\vec{q}\vec{r}} | m \rangle (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^{\dagger}) S_{n\vec{p}+\vec{q}}^{\dagger} S_{m\vec{p}}. \quad (3.10)$$

Die Operatoren $S_{n\vec{q}}$ sind hierbei Vernichtungsoperatoren für Exzitonen (interner Zustand n , Schwerpunktsimpuls $\vec{q}$), die aus den Paaroperatoren durch die Entwicklung

$$d-\vec{r} c_{\vec{k}+\vec{q}} \longrightarrow \sum_n f_n(\vec{k} + \vec{a}\vec{q}) S_{n\vec{q}}$$

hervorgehen.

(3.10) beschreibt zwei Arten von Prozessen, nämlich die Exziton-Interbandstreuung ($n \neq m$) und die Exziton-Intrabandstreuung ($n=m$) durch LO-Phononen. In Figur 3 sind beide Prozesse für das ls-Exziton schematisch dargestellt.



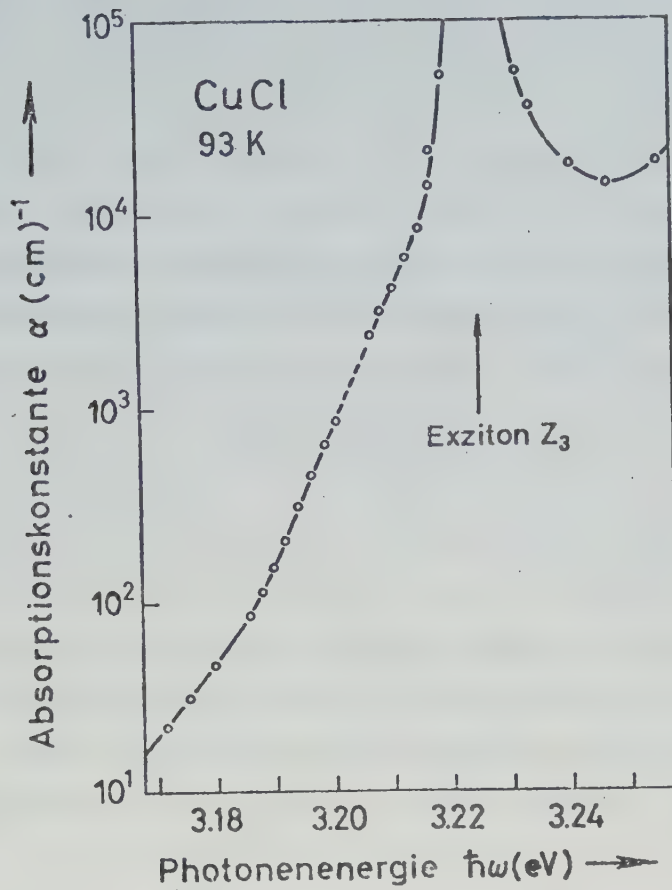
Figur 3. Mögliche Streuprozesse eines $|1s, \vec{q}=0\rangle$ -Exzitons

Bei der Interbandstreuung ändert sich vorwiegend der interne Quantenzustand des Exzitons, es wird polarisiert bzw. ionisiert, indem höhere Quantenzustände beigemischt werden. Die erste, nicht störungstheoretische Beschreibung dieses Prozesses erfolgte durch Dow und Redfield³⁶. Das entsprechende Modell bezeichnet man als Feldionisations-Modell. Innerhalb dieses Modells werden die langwelligen LO-Phononen als klassisches, fluktuierendes elektrisches (Mikro-)Feld behandelt. Das Problem der Exziton-Phonon-Wechselwirkung wird auf das Problem eines Exzitons in einem homogenen elektrischen Feld reduziert, wobei Abweichungen von dieser "Dipolnäherung", also die Inhomogenitäten realer Phononenfelder, im nachhinein selbstkonsistent berücksichtigt werden.

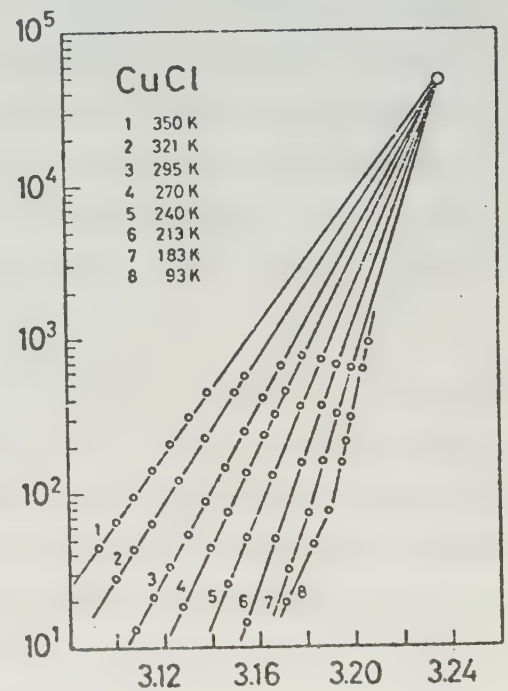
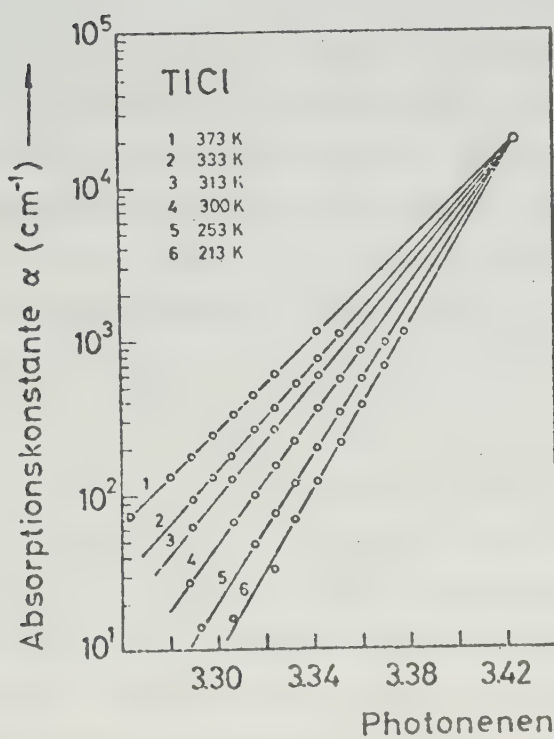
Bei der Intrabandstreuung des Exzitons bleibt sein interner Quantenzustand unbeeinflusst. Ebenso wie bei der Interbandstreuung existiert auch hier ein nichttrivialer Prozeß, nämlich die momentane Lokalisation des Exzitons auf Grund seiner Mehrfachstreuung an von ihm selbst induzierten oder thermisch angeregten Gitterdeformationen (Momentarily Localized Exciton). Diesen Prozeß der (selbstinduzierten) Lokalisation des Exzitons bezeichnet man als (Self-)Trapping. Ausgehend von einer Arbeit von Cho und Toyozawa³³ machen ihn Sumi und Toyozawa³⁷ für die Renormierung der Zustandsdichte des Exzitons verantwortlich. Die Gitterdeformation wird dabei ebenso wie im Feldionisations-Modell klassisch behandelt.

Auf die Einzelheiten beider Theorien werden wir in den folgenden zwei Abschnitten eingehen. Was momentan festzuhalten bleibt, ist die Tatsache, daß erstens zwei grundsätzlich verschiedene Prozesse als dominant betrachtet werden und daß zweitens in beiden Theorien die Phononen klassisch behandelt werden, was a priori nur bei "hohen" Temperaturen gerechtfertigt ist. Diesen letzten Punkt wollen wir später noch etwas vertiefen.

Experimentelle Aussagen zu den Eigenschaften des Exzitons im Phononenfeld resultieren fast ausschließlich aus Absorptionsmessungen. Figur 4 zeigt ein Absorptionsspektrum von CuCl (nach Thomas und Mohler³⁸). Man erkennt, daß der Anstieg zum Zentralbereich der Z_3 -Exzitonenlinie über mehrere Zehnerpotenzen exponentiell erfolgt. Erhöht man die Gittertemperatur, verbreitert dieser niederenergetische Ausläufer (die sog. Absorptionskante), wie in Figur 5 zu sehen ist. Zusätzlich sind noch die entsprechenden Ergebnisse für TlCl angegeben. Figur 5 zeigt weiterhin, daß die Absorptionskante stets exponentiell verläuft und daß ein (extrapolierter) Punkt existiert, in dem sich alle Ausläufer schneiden. Die spektrale Position dieses Punktes ist ungefähr durch die Energie des niedrigsten Exzitons bei $T=0\text{K}$ gegeben. Außerdem ist zu beobachten, daß die Steigung der Geraden in Figur 5 umgekehrt proportional zur Gittertemperatur ist.



Figur 4. Absorptionsspektrum von CuCl (nach Ref. 38).



Figur 5. Absorptionskanten von TlCl und CuCl (nach Ref. 38).

Faßt man diese Ergebnisse zu einer empirischen Regel zusammen, läßt sich die Abhängigkeit der Absorptionskante α von der Photonenenergie ω und der thermischen Energie $k_B T$ in der Form

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{\epsilon}{k_B T} (\omega - \omega_0)} \quad (3.11)$$

schreiben, wobei α_0 , ϵ und ω_0 (nahezu) temperaturunabhängige Materialkonstanten sind. ϵ ist im Normalfall von der Größenordnung 1 und ungefähr umgekehrt proportional zur polaren Kopplungskonstanten.

Der Zusammenhang (3.11) wurde zuerst von Urbach für AgBr gefunden, aber erst ausführliche Messungen von Martienssen führten zu seiner Formulierung als Regel, der sog. Urbach-Regel oder Urbach-Martienssen-Regel³⁹⁻⁴¹.

Dehnt man die Messungen zu sehr tiefen Temperaturen hin aus, so hat man (gemäß den Meßergebnissen) zwischen zwei Typen von Kristallen zu unterscheiden. Für den ersten Kristalltyp, wie z.B. die Alkalihalogenide, bleibt die Beziehung (3.11) gültig, wenn man die Temperatur $k_B T$ durch eine effektive Temperatur

$$k_B T^* = \frac{\omega_L}{2} \coth \frac{\omega_L}{2 k_B T} \quad (3.12)$$

ersetzt. Für den zweiten Kristalltyp, wie z.B. die II-VI-Verbindungen, bricht (3.11) zusammen, die Absorptionskante wird strukturiert und man erhält Phononen-Seitenbanden. Im Gegensatz zum Fall "hoher" Temperaturen ergibt sich also für tiefe Temperaturen zunächst kein einheitliches Bild.

Wie sich zeigt, sind die oben geschilderten theoretischen Modelle im Falle hoher Temperaturen beide in der Lage, die Urbach-Regel bzw. die Renormierung des Exzitons zu erklären. Andere Theorien, von denen es eine Vielzahl gibt, scheiden aus, da sie entweder eine merkliche Temperaturabhängigkeit von α_0 , ϵ und ω_0 liefern oder die Elektron-Loch-Korrelation vernachlässigen oder auf störungstheoretischen Rechnungen basieren. Daß die Urbach-Regel nicht mit Störungstheorie beschrieben werden kann, zeigt sich daran, daß die spektrale Breite des Bereiches, in dem (3.11) gültig ist, ein Vielfaches der Phononenenergie ω_L ist. Die Urbach-

Regel ist Ausdruck eines Vielphononen-Prozesses!

Welcher der beiden Prozesse Feldionisation und (Self-)Trapping der Mechanismus für die Urbach-Regel ist, war bis vor kurzem unklar, zumal schon vor längerer Zeit experimentell nachgewiesen wurde, daß beide Effekte existieren, es also keine Möglichkeit gab, einen der beiden Prozesse von vorneherein auszuschließen. Erste theoretische Überlegungen, wie man die Bedeutung von Intra- und Interbandstreuung für die Urbach-Regel nachprüfen sollte, stammen zwar schon aus dem Jahre 1972³⁶, es dauerte jedoch fast 10 Jahre, bis der erste eindeutige experimentelle Beweis für die Gültigkeit des Feldionisations-Modells durch Thomas und Mohler erfolgte⁴².

Die Ergebnisse von Thomas und Mohler resultieren aus Messungen der relativen Absorptionsänderung bei Anlegen eines sehr kleinen homogenen elektrischen Feldes. Dieses interferiert mit den internen Mikrofeldern und führt daher zu einer verstärkten Feldionisation, während es die Schwerpunktsbewegung des Exzitons uneinflusst läßt. Innerhalb des Lokalisations-Modells kann das externe Feld daher störungstheoretisch behandelt werden (quadratischer Stark-Effekt). Im Feldionisations-Modell hingegen muß die Interferenz von externem und internem Feld explizit berücksichtigt werden. Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den entsprechenden theoretischen Aussagen zeigt, daß die Temperaturabhängigkeit der relativen Absorptionsänderung im Rahmen des Feldionisations-Modells quantitativ beschrieben werden kann, während die Vorhersagen des Lokalisations-Modells in krassem Widerspruch zu den experimentellen Daten stehen. Als Testsubstanzen für ihre Experimente wählten Thomas und Mohler TlCl und CuCl. Während man für TlCl auf Grund der kleinen Exzitonenbindungsenergie von 11.3 meV (TlCl besitzt einen mehr kovalenten Charakter) schon a priori erwarten konnte, daß hier die Polarisation bzw. Ionisation des Exzitons wichtig ist, überraschten die Ergebnisse für CuCl doch sehr. CuCl ist stark ionisch und besitzt eine sehr große Exzitonenbindungsenergie von 190 meV, ist also eine Substanz, für die der Prozeß der Feldionisation auf den ersten Blick vernachlässigbar sein sollte.

Neuere Experimente mit uniaxialem Druck und zeitabhängigen elektrischen Feldern bestätigen die Aussage, daß die Feldionisation des Exzitons der dominante Mechanismus der Exziton-LO-Phonon-Wechselwirkung bei hohen Temperaturen ist^{43,44}. Zieht man in Betracht, daß die Urbach-Regel eine gewisse Universalität besitzt, erscheint diese Tatsache plausibel. So führen z.B. geladene Störstellen auch zu einem exponentiellen Verlauf der Absorptionskante, den man als extrinsische Urbach-Regel bezeichnen kann. Der Mechanismus für diese extrinsische Urbach-Regel ist eindeutig die Feldionisation⁴⁵. Faßt man die Urbach-Regel als universelles Gesetz mit einem universellen Mechanismus auf, kann man folgern, daß auch die intrinsische Urbach-Regel auf der Feldionisation beruhen muß.

Die bisherigen Aussagen dieses Kapitels beziehen sich ausschließlich auf den Bereich hoher Temperaturen. Daß das Feldionisations-Modell bei niedrigen Temperaturen nicht gültig sein kann, wird klar, wenn man bedenkt, daß die exponentiell verlaufende Zustandsdichte aus einer Energieabsenkung des Exzitons auf Kosten der Mikrofeldenergie resultiert, man den Nullpunktsschwankungen des Gitters aber keine Energie entziehen kann. Bei tiefen Temperaturen wird vielmehr das (Self-)Trapping der Exzitonen zunehmend wichtiger, wobei man je nach Kopplungsstärke und Mobilität des Exzitons mehr oder weniger ausgeschmierte Phononen-Seitenbanden erhält, deren Einhüllende durchaus einen exponentiellen Verlauf besitzen kann. Der Hauptpeak im Spektrum entspricht in diesem Fall natürlich nicht dem Null-Phononen-Übergang.

Für die Zukunft ist im Hinblick auf eine realistische Beschreibung der Exziton-LO-Phonon-Wechselwirkung für beliebige Temperaturen eine Vereinheitlichung des Feldionisations-Modells und des Lokalisations-Modells anzustreben, wobei diese im allgemeinen nicht auf der Fröhlich-Wechselwirkung (3.1) basieren kann, wie im nächsten Abschnitt noch näher erläutert wird. Die erste Aufgabe wäre es also, einen realistischen Hamiltonoperator für die Exziton-LO-Phonon-Wechselwirkung herzuleiten.

Nachdem nun die theoretischen Grundlagen und die wesentlichen experimentellen Befunde zur Exziton-LO-Phonon-Wechselwirkung bekannt sind, wollen wir in den nächsten zwei Abschnitten auf die einfachsten theoretischen Beschreibungen der Exziton-Intra- und -Interbandstreuung von Sumi und Toyozawa³⁷ bzw. Schmitt-Rink, Haug und Mohler⁴⁶ eingehen.

3.2 Lokalisation von Exzitonen

Bei Beschränkung auf die reine Intrabandstreuung des ls-Exzitons vereinfacht sich der Hamiltonoperator (3.10) zu

$$H' = \sum_{\vec{q}} E(\vec{q}) S_{\vec{q}}^{\dagger} S_{\vec{q}} + \sum_{\vec{q}} \omega_L (b_{\vec{q}}^{\dagger} b_{\vec{q}} + \frac{1}{2}) + \sum_{\vec{p}, \vec{q}} \frac{\tilde{M}(\vec{q})}{\sqrt{2\omega_L}} (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^{\dagger}) S_{\vec{p}+\vec{q}}^{\dagger} S_{\vec{p}} \quad (3.13)$$

mit

$$\tilde{M}(\vec{q}) = \sqrt{2\omega_L} M(\vec{q}) \langle 1s | e^{i\vec{a}\vec{q}\vec{r}} - e^{-i\vec{b}\vec{q}\vec{r}} | 1s \rangle. \quad (3.14)$$

Den Index $n=1s$ haben wir hierbei unterdrückt.

Wie schon erwähnt, handelt es sich beim (Self-)Trapping des Exzitons um ein räumliches Phänomen, nämlich die Lokalisation des Exzitons an einem Gitterplatz. Es ist deshalb naheliegend, den Hamiltonoperator (3.13) in eine lokale Darstellung zu transformieren und dabei die Kontinuumsnäherungen fallen zu lassen. Für die Dispersion $E(\vec{q})$ des Exzitons wählen Sumi und Toyozawa daher eine Tight-Binding-Bandstruktur, die translatorisch kontinuierliche Bewegung des Exzitons wird durch ein Hüpfen von Gitterplatz zu Gitterplatz ersetzt. Auf Grund der elektrischen Neutralität eines Exzitons ist es außerdem vernünftig, das aus der langreichweitigen Fröhlich-Wechselwirkung resultierende Matrixelement $\tilde{M}(\vec{q})$ durch eine Konstante $-V$ zu approximieren (On-Site-Wechselwirkung).

Der Hamiltonoperator (3.13) geht damit über in

$$H' = \sum_{\vec{q}} E(\vec{q}) S_{\vec{q}}^{\dagger} S_{\vec{q}} + \sum_{\vec{q}} \omega_L (b_{\vec{q}}^{\dagger} b_{\vec{q}} + \frac{1}{2}) - \sum_{\vec{q}, i} \frac{V}{\sqrt{2\omega_L}} e^{i\vec{q}\vec{R}_i} (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^{\dagger}) S_i^{\dagger} S_i \quad (3.15)$$

mit

$$S_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} S_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{R}_i}. \quad (3.16)$$

Führt man schließlich noch Normalkoordinaten $Q_{\vec{q}}$ und die entsprechenden verallgemeinerten Impulse $P_{\vec{q}}$ gemäß

$$\begin{aligned} Q_{\vec{q}} &= Q_{-\vec{q}}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2\omega_L}} (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^{\dagger}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i Q_i e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} \\ P_{-\vec{q}} &= P_{\vec{q}}^{\dagger} = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\omega_L}{2}} (b_{\vec{q}} - b_{-\vec{q}}^{\dagger}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i P_i e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_i} \end{aligned} \quad (3.17)$$

ein, lautet (3.15)

$$H' = \sum_{\vec{q}} E(\vec{q}) S_{\vec{q}}^{\dagger} S_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \sum_i (P_i^2 + \omega_L^2 Q_i^2) - \sqrt{N} V \sum_i Q_i S_i^{\dagger} S_i. \quad (3.18)$$

In der adiabatischen Näherung können die Impulse der Phononen vernachlässigt werden und wir erhalten, wenn wir noch die Substitution

$$Q_i \longrightarrow \frac{\sqrt{2}}{\omega_L} Q_i \quad (3.19)$$

durchführen,

$$H' = \sum_{\vec{q}} E(\vec{q}) S_{\vec{q}}^{\dagger} S_{\vec{q}} + \sum_i Q_i^2 - 2\sqrt{S} \sum_i Q_i S_i^{\dagger} S_i \quad (3.20)$$

mit

$$S = \frac{N}{2} \frac{V^2}{\omega_L^2}. \quad (3.21)$$

Wie sich später zeigen wird, ist S der Energiegewinn eines lokalisierten Exzitons auf Grund seiner Wechselwirkung mit dem Gitter.

Da die Gitterauslenkungen Q_i an verschiedenen Gitterplätzen unkorreliert sind,

$$\langle Q_i Q_j \rangle = \frac{k_B T^*}{2} \delta_{ij}, \quad (3.22)$$

beschreibt der Hamiltonoperator (3.20) die Bewegung eines Exzitons in einem Zufallspotential (Diagonal Disorder).

Zur Bestimmung der Linienform benötigen wir die Exziton-Greenfunktion $\langle G_X(\omega) \rangle_{ph}$,

$$G_X(\omega) \equiv G_X(\vec{q}=0, \omega) = \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \langle\langle S_{\vec{q}}(t) S_{\vec{q}}^{\dagger} \rangle\rangle_{\omega}, \quad (3.23)$$

wobei $\langle \dots \rangle_{ph}$ für die Mittelung über alle Konfigurationen mit

$$P(Q_1, \dots, Q_N) = \prod_i P(Q_i),$$

$$P(Q_i) = \frac{1}{\sqrt{\pi k_B T^*}} e^{-\frac{Q_i^2}{k_B T^*}} \quad (3.24)$$

steht.

Eine exakte analytische Lösung dieses Problems ist natürlich nicht möglich. Speziell zur Berechnung der Absorptionskante kann man sich jedoch auf die Behandlung der Mehrfachstreuung an einem Gitterplatz beschränken und $\langle G_x(\omega) \rangle_{ph}$ im Rahmen der ATA (Average T-Matrix Approximation) bestimmen. Für die Selbstenergie des Exzitons ergibt sich in dieser Näherung

$$\Sigma_x(\omega) = [G_{xii}^0(\omega)]^{-1} - \left[\int_{-\infty}^{+\infty} dQ_i P(Q_i) \frac{1}{[G_{xii}^0(\omega)]^{-1} + 2\sqrt{S} Q_i} \right]^{-1}, \quad (3.25)$$

wobei $G_{xii}^0(\omega)$ das Diagonalelement der freien Exziton-Greenfunktion in lokaler Darstellung,

$$G_{xij}^0(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \frac{e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}}{\omega + i\delta - E(\vec{q})} \quad (3.26)$$

ist.

Zur Auswertung von (3.25) wählen Sumi und Toyozawa für $E(\vec{q})$ die Tight-Binding-Bandstruktur eines einfach kubischen Gitters (Gitterkonstante a , Bandmitte A und Bandbreite $2B$) :

$$E(\vec{q}) = A - \frac{B}{3} (\cos q_x a + \cos q_y a + \cos q_z a). \quad (3.27)$$

Vernachlässigt man den Realteil der Selbstenergie, ergibt sich für die Linienform im Spektralbereich unterhalb des freien Exzitons ($\omega < A-B$), also für die Absorptionskante, das approximative Ergebnis

$$\begin{aligned} I(\omega) &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \langle G_x(\omega) \rangle_{ph} \\ &\simeq -\frac{1}{\pi} \frac{\operatorname{Im} \Sigma_x(\omega)}{(\omega - A + B)^2} \end{aligned} \quad (3.28)$$

$$I(\omega) \approx \frac{[G_{xii}^0(\omega)]^{-2}}{(\omega - A + B)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dQ_i P(Q_i) \delta([G_{xii}^0(\omega)]^{-1} + 2\sqrt{S} Q_i) \quad (3.29)$$

$$= \frac{[-G_{xii}'^0(\omega)]^{-1}}{(\omega - A + B)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dQ_i P(Q_i) \delta(\omega - V(Q_i)) \quad (3.30)$$

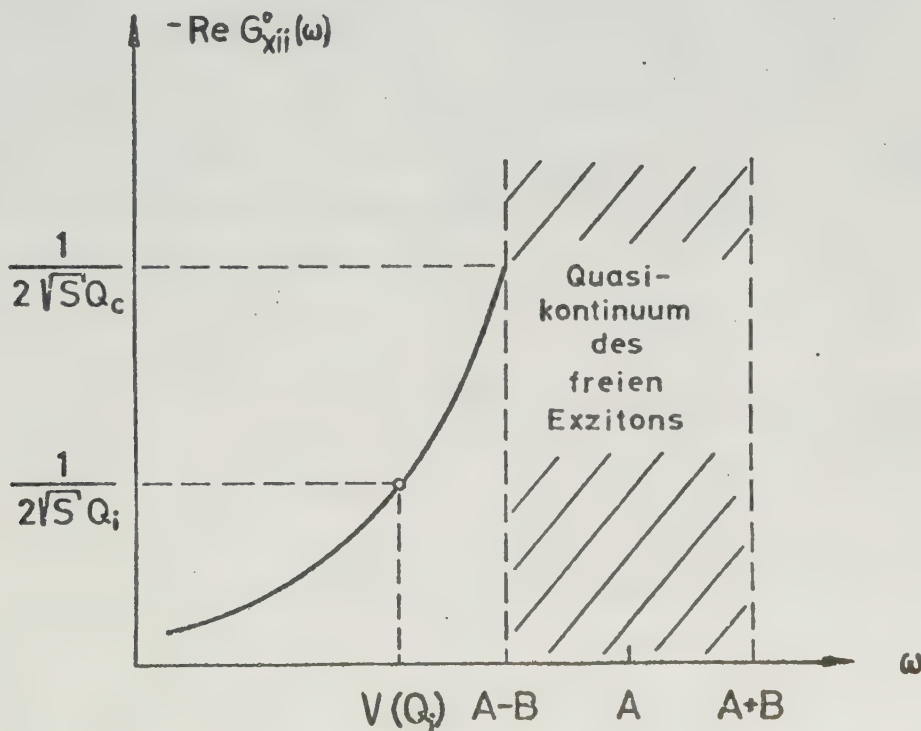
wobei $V(Q_i)$ die Wurzel von

$$[G_{xii}^0(\omega)]^{-1} + 2\sqrt{S} Q_i = 0, \quad \omega = V(Q_i), \quad (3.31)$$

ist.

Da (3.31) für $\omega < A - B$ gleichzeitig die Pole des Diagonalelements der renormierten Exziton-Greenfunktion liefert (siehe (3.25)), kann man $V(Q_i)$ mit der Energie des (self-)trapped Exzitons identifizieren.

In Figur 6 ist die Gleichung (3.31) graphisch repräsentiert :



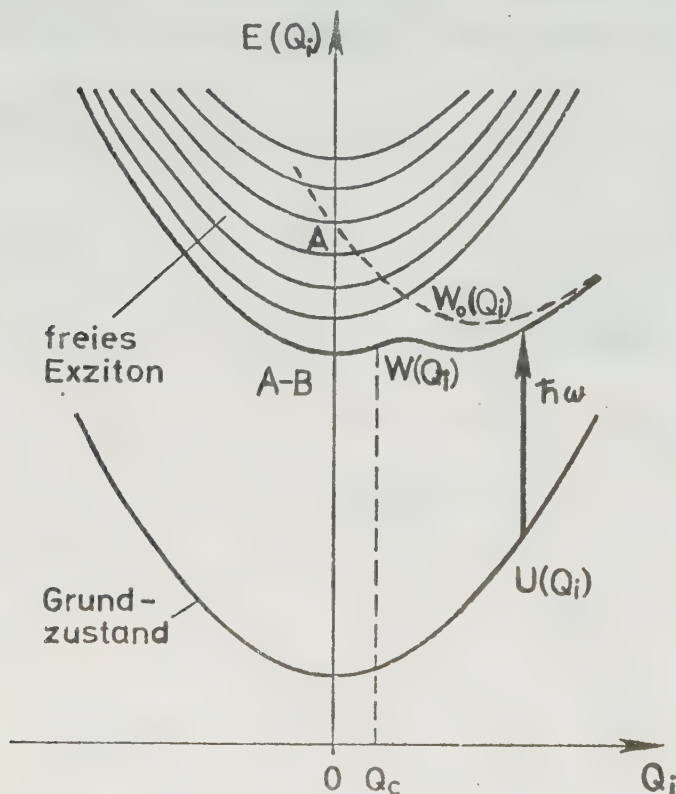
Figur 6. Graphische Repräsentation von (3.31).

Wie man sieht, existiert der Zustand des (self-)trapped Exzitons erst ab einer kritischen Gitterauslenkung Q_c . Seine Oszillatorstärke ist

$$f(Q_i) = \frac{[-G_{xii}'(\omega)]^{-1}}{(\omega - A + B)^2}, \quad \omega = V(Q_i), \quad (3.32)$$

sie wächst also mit kleiner werdender Bindungsenergie $|V(Q_i) - A + B|$ bzw. größerer räumlicher Ausdehnung $|V(Q_i) - A + B|^{-\frac{1}{2}}$ stark an (giant oscillator strength - siehe Einleitung).

Das Zustandekommen der exzitonischen Linienform innerhalb des Lokalisations-Modells kann man sich mit Hilfe des in Figur 7 gezeigten Konfigurationskoordinaten-Diagramms verdeutlichen. Aufgetragen ist jeweils die Summe von Exzitonenenergie und Gitterenergie gegen die lokale Gitterauslenkung Q_i .



Figur 7. Lokale adiabatische Energiekurven $U(Q_i)$, $W(Q_i)$ und $W_0(Q_i)$.

Die unterste Parabel $U(Q_i) = Q_i^2$ kennzeichnet den Kristallgrundzustand, also das Exzitonenvakuum, während die Kurven im oberen Teil von Figur 7 verschiedene angeregte Kristallzustände repräsentieren. Die Kurve $W(Q_i)$ stellt die lokale adiabatische Energiekurve des optisch aktiven Exziton-Phonon-Zustandes dar. Für Gitterauslenkungen, die kleiner als Q_c sind, fällt $W(Q_i)$ nahezu mit dem niedrigsten Zustand $A-B+Q_i^2$ des Kontinuums der freien Exzitonen zusammen. Der entsprechende optische Übergang $U(Q_i) \rightarrow W(Q_i)$ liefert den Zentralteil des Exzitonenseitens, der durch eine Lorentzlinie gegeben ist. Bei $Q=Q_c$ spaltet der Zustand des (self-) trapped Exzitons, wie er sich aus $W(Q_i) = Q_i^2 + V(Q_i)$ und (3.31) ergibt, aus dem Kontinuum der freien Exzitonen ab. Im Grenzfall großer Gitterauslenkungen $Q_i \gg Q_c$ schmiegt er sich an die Energiekurve $W_0(Q_i)$ des total lokalisierten Exzitons an. In diesem Bereich kann der Bandeffekt vernachlässigt und $G_{xii}^0(\omega)$ durch

$$G_{xii}^0(\omega) = \frac{1}{\omega - A}$$

ersetzt werden. Damit ergibt sich aus (3.31)

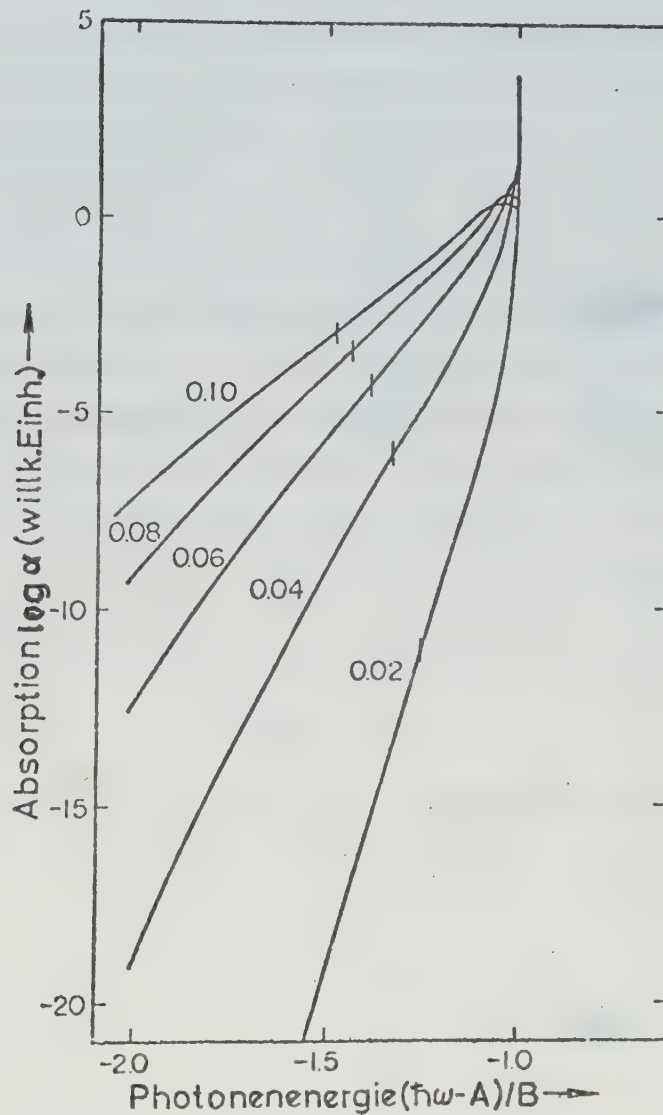
$$V_0(Q_i) = A - 2\sqrt{S} Q_i \quad (3.33)$$

bzw.

$$W_0(Q_i) = (Q_i - \sqrt{S})^2 + A - S.$$

das lokalisierte Exziton gewinnt also die Energie S durch seine Wechselwirkung mit dem Gitter. Setzt man (3.33) in (3.30) ein, erhält man für die Linienform des vollständig lokalisierten Exzitons eine Gaußfunktion.

Je nach der Größe der momentanen Gitterauslenkung befindet sich das Exziton also entweder in einem mehr freien oder in einem mehr lokalisierten Zustand. Fluktuieren die Gitterauslenkungen, kommt es daher zu einem dynamischen Wechselspiel zwischen der mobilen und der lokalisierten Natur des Exzitons, was letztendlich zur Ausbildung einer nahezu exponentiellen Absorptionskante führt, wie in Figur 8 zu sehen ist.



Figur 8. Exzitronische Absorptionsspektren nach Sumi und Toyozawa.

Die Spektren wurden von Sumi und Toyozawa unter Vernachlässigung des Realteils der Exzitonen-Selbstenergie berechnet. Der Parameter der Kurven ist das Quadrat des Verhältnisses von mittlerem Wechselwirkungspotential $\sqrt{2S k_B T}$ und halber Bandbreite B . Wie nicht anders zu erwarten, werden die Absorptionskanten mit zunehmender mittlerer Stärke der Exziton-Phonon-Wechselwirkung flacher.

Die senkrechten Striche in Figur 8 markieren jeweils den Wendepunkt der Absorptionskante. Dieser Wendepunkt spiegelt direkt den kontinuierlichen Übergang von der mehr lokalisierten ($\rightarrow$ Gaußfunktion) zur mehr mobilen Natur ($\rightarrow$ Lorentzlinie) des Exzitons wider. In der Formel (3.30), die man auch in der für die Franck-Condon-Näherung typischen Form

$$I(\omega) = \int_{Q_c}^{\infty} dQ_i P(Q_i) f(Q_i) \delta(\omega + U(Q_i) - W(Q_i))$$

schreiben kann, wird die Stetigkeit dieses Übergangs in den mehr mobilen Exzitonenzustand durch das starke Anwachsen der Oszillatorstärke des momentan lokalisierten Exzitons gewährleistet.

In einer neueren Arbeit von Schreiber und Toyozawa⁴⁷ werden die obigen Ergebnisse, zumindest was die Absorptionskante betrifft, im wesentlichen reproduziert. Die Zustandsdichte des Exzitons wird dabei ausgehend von (3.20) mit Hilfe von Monte-Carlo-Rechnungen exakt bestimmt. Abweichungen von den Ergebnissen der ATA ergeben sich hauptsächlich in der Nähe des Zentralteils des Exzitonenseaks, wo die korrelierte Streuung des Exzitons an verschiedenen Gitterplätzen wichtig wird.

Stellt man sich die Frage, auf welche Halbleiter das obige Modell, das hauptsächlich von der Franck-Condon-Näherung lebt, überhaupt zutrifft, muß man leider feststellen, daß dies nur sehr wenige sind. Die klassische Behandlung der Gitterschwingungen bis hin zu tiefen Temperaturen setzt nämlich eine sehr große Bandbreite $2B$ (relativ zu ω_L) voraus. In dieser Hinsicht wesentlich realistischer ist eine neue Theorie der Intrabandstreuung von Miyazaki und Hanamura⁴⁸, in der die Quantennatur der LO-Phononen und deren anharmonische Wechselwirkung mit anderen Phononen voll berücksichtigt werden. Die Bestimmung der Exziton-Selbstenergie erfolgt dabei im Rahmen der CPA (Coherent Potential Approximation). Die Ergebnisse von Miyazaki und Hanamura zeigen die zu erwartende Multiphononen-Struktur der

Linienform. Mit zunehmender Temperatur und/oder Mobilität des Exzitons werden die Seitenbänder ausgeschmiert und es ergibt sich ein glatter, nahezu exponentieller Verlauf der Absorptionskante.

3.3 Feldionisation von Exzitonen

Zur theoretischen Beschreibung der Feldionisation bzw. der Interbandstreuung eines Exzitons durch LO-Phononen gehen wir wieder von unserem Hamiltonoperator (3.10) aus. Im Ortsraum lautet dieser

$$H' = E_g - \frac{\nabla_{\vec{r}_e}^2}{2m_e} - \frac{\nabla_{\vec{r}_h}^2}{2m_h} - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty} |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} + \sum_{\vec{q}} \omega_L \left(b_{\vec{q}}^{\dagger} b_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\vec{q}} M(\vec{q}) (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^{\dagger}) (e^{i\vec{q}\vec{r}_e} - e^{i\vec{q}\vec{r}_h}), \quad (3.34)$$

wobei $\vec{r}_e$ und $\vec{r}_h$ die Koordinaten des Elektrons und des Lochs sind.

Die Extraktion des homogenen Feldeffekts der LO-Phononen erfolgt nun durch eine Dipolnäherung im letzten Term von (3.34), wobei wir die Anzahl der Phononen, die zu diesem Prozeß beitragen, vorerst noch offen lassen. Führen wir in diesem Sinne eine Abschneidewellenzahl q_c ein, lautet der Wechselwirkungsanteil von (3.34) nun

$$H_{int} = e \vec{F} (\vec{r}_e - \vec{r}_h), \quad (3.35)$$

wobei

$$\vec{F} = \sum_{\vec{q} < q_c} \left(\frac{2\pi\omega_L}{\epsilon^*} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{i\vec{q}}{q} (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^{\dagger}) \quad (3.36)$$

das fluktuierende Mikrofeld der LO-Phononen ist.

Da in (3.35) nur noch die Relativkoordinate $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$ eingeht, bleibt die Schwerpunktsbewegung des Exzitons unbeeinflusst, weshalb wir uns nur noch mit dem Hamiltonoperator

$$H' = - \frac{\nabla_{\vec{r}}^2}{2m} - \frac{e^2}{\epsilon_{\infty} r} + \sum_{\vec{q}} \omega_L \left(b_{\vec{q}}^{\dagger} b_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \right) + e \vec{F} \vec{r} \quad (3.37)$$

bzw.

$$H' = \sum_n E_n S_n^{\dagger} S_n + \sum_{\vec{q}} \omega_L \left(b_{\vec{q}}^{\dagger} b_{\vec{q}} + \frac{1}{2} \right) + e \vec{F} \sum_{nm} \langle n | \vec{r} | m \rangle S_n^{\dagger} S_m \quad (3.38)$$

beschäftigen müssen.

Da wir auch in diesem Abschnitt die Phononen klassisch behandeln wollen, benötigen wir zur Bestimmung der exzitonischen Linienform wieder die über alle Konfigurationen gemittelte Exziton-Greenfunktion bzw. ihre Spektralfunktion

$$I(\omega) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \langle G_X(\omega) \rangle_{ph}. \quad (3.39)$$

Die Beziehung (3.39) impliziert, daß der Feldeffekt in Form einer Exzitonen-Selbstenergie berücksichtigt wird. Dies ist jedoch nicht notwendig, es gibt nämlich noch eine zweite, alternative Methode zur Bestimmung der renormierten Zustandsdichte. Ausgangspunkt dieser Methode ist unsere alte Gleichung (2.136), die wir nun durch

$$\operatorname{Im} \varepsilon(\omega) = -\frac{4\pi e^2 |\rho_{vc\perp}|^2}{m_0^2 \omega^2} \operatorname{Im} \sum_{nm} \varphi_n(\vec{r}=0) \varphi_m^*(\vec{r}=0) \langle G_{nm}(\omega) \rangle_{ph} \quad (3.40)$$

ersetzen müssen.

Die nichtdiagonale Exziton-Greenfunktion

$$G_{nm}(t) = \langle\langle S_n(t); S_m^\dagger \rangle\rangle \quad (3.41)$$

erfüllt mit (3.38) die Dysongleichung

$$G_{nm}(\omega) = G_{nn}^0(\omega) \left[\delta_{nm} + e \vec{F} \sum_{\ell} \langle n | \vec{r} | \ell \rangle G_{\ell m}(\omega) \right]. \quad (3.42)$$

Bezeichnen wir die Eigenfunktionen des homogenen Teils von (3.42) mit $U_\nu(n)$,

$$(E_\nu - E_n) U_\nu(n) = e \vec{F} \sum_{\ell} \langle n | \vec{r} | \ell \rangle U_\nu(\ell), \quad (3.43)$$

folgt sofort

$$G_{nm}(\omega) = \sum_{\nu} \frac{U_\nu(n) U_\nu^*(m)}{\omega + i\delta - E_\nu} \quad (3.44)$$

und damit

$$\operatorname{Im} \varepsilon(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 |\rho_{vc\perp}|^2}{m_0^2 \omega^2} \left\langle \sum_{\nu} |U_\nu(\vec{r}=0)|^2 \delta(\omega - E_\nu) \right\rangle_{ph}, \quad (3.45)$$

wobei wir von der Vollständigkeitsrelation

$$\sum_n \varphi_n(\vec{r}=0) U_\nu(n) = U_\nu(\vec{r}=0)$$

Gebrauch gemacht haben.

Man kann also entweder den tiefsten Eigenzustand der Schrödinger-Gleichung (3.43) berechnen und das Ergebnis in (3.45) einsetzen oder aber man bestimmt $G_x(\omega) = G_{1s1s}(\omega)$ direkt aus (3.42) und setzt das Resultat in (3.39) ein. Wir wollen im folgenden von beiden Möglichkeiten Gebrauch machen.

Aus Konventionsgründen wählen wir dabei für die Zustandsdichte die dimensionslose Form

$$\langle |U(0)|^2 S(E) \rangle_{ph} = \frac{a_0^3}{2} \langle \sum_{\nu} |U_{\nu}(r=0)|^2 \delta(E - \frac{E_{\nu} - E_g}{E_0}) \rangle_{ph} \quad (3.46)$$

mit

$$E = \frac{\omega - E_g}{E_0} . \quad (3.47)$$

Entsprechend müssen wir (3.39) durch

$$\langle |U(0)|^2 S(E) \rangle_{ph} = - \frac{E_0}{\pi^2} \text{Im} \langle G_x(\omega) \rangle_{ph} \quad (3.48)$$

ersetzen.

(3.43), also die Schrödinger-Gleichung für die Relativbewegung eines Elektrons und eines Lochs im homogenen elektrischen Feld, lautet in exzitonischen Einheiten

$$\left(-\Delta - \frac{2}{r} + fz \right) U_{\nu}(r) = E U_{\nu}(r) \quad (3.49)$$

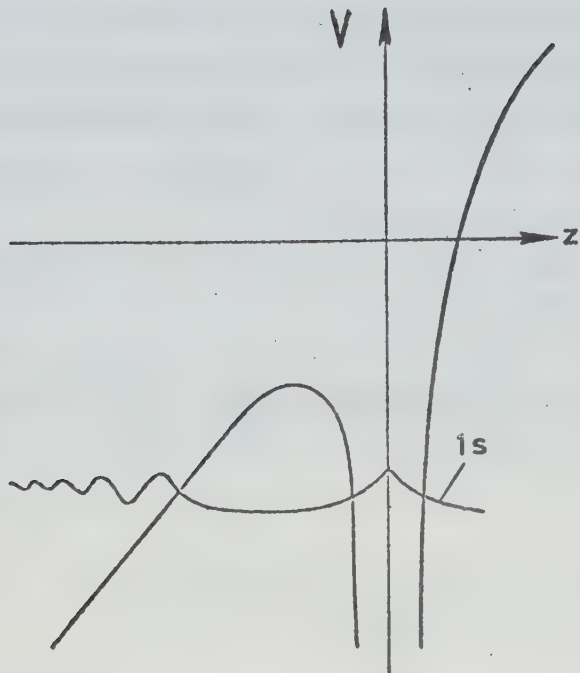
mit

$$E = \frac{E_{\nu} - E_g}{E_0} \quad (3.50)$$

und

$$f = \frac{eFa_0}{E_0} . \quad (3.51)$$

Das in (3.49) eingehende Potential V ist in Figur 9 zusammen mit der für das renormierte $1s$ -Exziton erwarteten Wellenfunktion schematisch dargestellt. Schon dieses Bild läßt das Zustandekommen einer exponentiellen Absorptionskante innerhalb des Feldionisations-Modells erkennen.



Figur 9. Das Exziton im Potential $V = -\frac{2}{r} + fz$.

Während das Elektron normalerweise, d.h. für $f=0$, im Coulombtrichter lokalisiert ist, besitzt es für $f \neq 0$ auch außerhalb desselben eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit, da es nun vom Loch weg durch die Potentialbarriere tunneln kann. Mit kleiner werdender Energie E ($E \ll -1$) wird der Endzustand der Mehrfachstreuung von Elektron und Loch einen immer größeren Anteil seiner Amplitude in dem im linken Halbraum vorliegenden Ionisationskontinuum besitzen. Die Wahrscheinlichkeit, daß sich das Elektron und das Loch am selben Ort aufhalten, wird exponentiell kleiner werden. Die optische Anregung in diese Zustände wird daher zu einer exponentiellen Absorptionskante führen.

Die Wellenfunktionen $U_i(\vec{r})$ lassen sich im allgemeinen nicht mit der üblichen Theorie des Stark-Effekts bestimmen, da der wesentliche Prozeß des Auseinandertunnelns von Elektron und Loch dann unberücksichtigt bliebe. Das Spektrum von (3.49) ist immer kontinuierlich, weshalb die Aussagen der Störungstheorie nur im Grenzfall $f \rightarrow 0$ sinnvoll sind.

Numerische Lösungen von (3.49) wurden von verschiedenen Autoren durchgeführt⁴⁹⁻⁵², wie im folgenden gezeigt wird, ist es jedoch auch im Rahmen einer analytischen Behandlung der Schrödinger-Gleichung möglich, eine gute (sprich quantitative) Beschreibung der Absorptionskante zu erzielen. Zum Vergleich ziehen wir verschiedene Arbeiten von Dow et al. heran.

Bei Vernachlässigung der Coulombwechselwirkung läßt sich der Feldeinfluß auf das Elektron-Loch-Paar als Franz-Keldysh-Effekt behandeln⁵³⁻⁵⁵. Diesen einfachen Spezialfall wollen wir zuerst untersuchen, da wir die Ergebnisse später noch benötigen werden.

Die Schrödinger-Gleichung (3.49) lautet ohne Coulombwechselwirkung

$$(-\Delta + fz) U_\nu(\vec{r}) = E U_\nu(\vec{r}). \quad (3.52)$$

Mit dem Ansatz

$$U_\nu(\vec{r}) = \frac{e^{ik_x x + ik_y y}}{2\pi} \varphi(z) \quad (3.53)$$

ergibt sich

$$\left(\frac{d^2}{d\tilde{z}^2} - \tilde{z} \right) \varphi(\tilde{z}) = 0, \quad (3.54)$$

wobei wir

$$\tilde{z} = f^{1/3} \left(z - \frac{\tilde{E}}{f} \right) \quad (3.55)$$

mit

$$\tilde{E} = E - k_x^2 - k_y^2 \quad (3.56)$$

substituiert haben.

Die Lösung von (3.54) ist

$$\varphi(\tilde{z}) = \frac{Ai(\tilde{z})}{\sqrt{J}}, \quad (3.57)$$

wobei $Ai(x)$ die Airy-Funktion und J eine noch zu bestimmende Normierungskonstante ist. Normalerweise erhält man J aus der Normierungsvorschrift für Eigenfunktionen, die zu einem kontinuierlichen Spektrum gehören. Wir wollen J jedoch ebenso wie die Zustandsdichte $S(E)$ etwas einfacher berechnen (die Ergebnisse ändern sich dadurch nicht).

Offensichtlich gilt rein formal

$$J = \int_{-\infty}^{+\infty} dz |Ai(\tilde{z})|^2. \quad (3.58)$$

Betrachtet man sich das asymptotische Verhalten der Airy-Funktion,

$$\lim_{\tilde{z} \rightarrow \infty} Ai(\tilde{z}) = \frac{1}{2\sqrt{\pi} |\tilde{z}|^{1/4}} e^{-\frac{2}{3} \tilde{z}^{3/2}} \quad (3.59)$$

$$\lim_{\tilde{z} \rightarrow -\infty} Ai(\tilde{z}) = \frac{1}{\sqrt{\pi} |\tilde{z}|^{1/4}} \sin\left(\frac{2}{3} |\tilde{z}|^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right), \quad (3.60)$$

sieht man, daß der "divergenteste" Beitrag zu (3.58) aus dem Bereich negativer z herrührt, weshalb wir die Integration ohne weiteres auf diesen Bereich einschränken können. Dazu nehmen wir an, daß sich das Elektron-Loch-Paar in einem Potentialtopf der Länge L befindet. Später lassen wir dann $L \rightarrow \infty$ gehen :

$$J \simeq \int_{-L}^0 dz |Ai(\tilde{z})|^2 \simeq \int_{-L}^0 dz \frac{1}{\pi f^{1/6}} \frac{1}{(\frac{E}{f} - z)^{1/2}} \sin^2\left(\frac{2}{3} \tilde{z}^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right).$$

Ersetzen wir noch $\sin^2 x$ durch den Mittelwert $\frac{1}{2}$, ergibt sich

$$J \simeq \frac{1}{2\pi f^{1/6}} \int_{-L}^0 dz \frac{1}{(\frac{E}{f} - z)^{1/2}} \simeq \frac{\sqrt{L}}{\pi f^{1/6}}. \quad (3.61)$$

Die Zustandsdichte $S(E)$ erhalten wir aus der Forderung, daß (3.60) für $z = -L$ verschwinden muß :

$$n\pi \simeq \frac{2}{3} f^{1/2} \left(\frac{E}{f} + L\right)^{3/2}. \quad (3.62)$$

Damit folgt

$$S(E) = \frac{dn}{dE} \simeq \frac{1}{\pi f^{1/2}} \left(\frac{E}{f} + L\right)^{1/2} \simeq \frac{\sqrt{L}}{\pi f^{1/2}}. \quad (3.63)$$

Mit (3.46), (3.53), (3.67), (3.61) und (3.63) erhält man für die Linienform (ohne Mittelung)

$$|U(0)|^2 S(E) = \frac{1}{4\pi^2 f^{1/3}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x dk_y \left| Ai\left(-\frac{E - k_x^2 - k_y^2}{f^{2/3}}\right) \right|^2.$$

Führt man schließlich noch ebene Polarkoordinaten ein, folgt mit (3.54)

$$|U(0)|^2 S(E) = \frac{f^{1/3}}{4\pi} \int_{-\frac{E}{f^{2/3}}}^{\infty} dx |Ai(x)|^2$$

$$= \frac{f^{1/3}}{4\pi} \left(\frac{E}{f^{2/3}} |Ai(-\frac{E}{f^{2/3}})|^2 + |Ai'(-\frac{E}{f^{2/3}})|^2 \right). \quad (3.64)$$

Im Grenzfall kleiner Feldstärken $f \rightarrow 0$ und für $E > 0$ geht (3.64) in unser altes Ergebnis (2.137)

$$|U(0)|^2 S(E) \rightarrow \frac{1}{4\pi^2} \sqrt{E} \quad (3.65)$$

über. Hingegen ergibt sich für $E \ll 0$ das Resultat

$$|U(0)|^2 S(E) \rightarrow \frac{1}{32\pi^2} \frac{f}{|E|} e^{-\frac{4}{3} \frac{|E|^{3/2}}{f}}, \quad (3.66)$$

die normalerweise, d.h. für $f=0$, wurzelförmige Absorptionskante wird also in Anwesenheit eines homogenen elektrischen Feldes exponentiell verbreitert (Franz-Keldysh-Effekt).

Für $\omega=0$ bzw. $E=-E_g/E_0$ reduziert sich (3.66) auf die bekannte Formel zur Beschreibung des Zener-Effekts. Man kann den Franz-Keldysh-Effekt daher auch als einen photonenassistierten Tunneleffekt bezeichnen.

Im folgenden wollen wir untersuchen, inwieweit (3.66) durch die Coulombwechselwirkung modifiziert wird. Dazu müssen wir nun die volle Schrödinger-Gleichung (3.49) lösen, was natürlich nur näherungsweise möglich ist.

Die der Symmetrie des Problems angepaßten Koordinaten sind die parabolischen Koordinaten ⁷

$$\xi = r + z \quad (3.67)$$

$$\eta = r - z \quad (3.68)$$

und

$$\varphi = \arctg \frac{y}{x} \quad (3.69)$$

mit

$$\frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\xi, \eta, \varphi)} = \frac{\xi + \eta}{4} \quad (3.70)$$

und

$$\Delta = \frac{4}{\xi + \eta} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right] + \frac{1}{\xi \eta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} . \quad (3.71)$$

(3.49) geht damit über in

$$\left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial}{\partial \eta} \right) + \left(\frac{1}{4\xi} + \frac{1}{4\eta} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \frac{f}{8} (\xi^2 - \eta^2) + \frac{E}{4} (\xi + \eta) + 1 \right] U_\nu(\vec{r}) = 0. \quad (3.72)$$

Den letzten Term in der Klammer schreiben wir als

$$1 = \beta_1 + \beta_2 \quad (3.73)$$

mit

$$\beta_2 = 1 - \beta_1 .$$

(3.72) kann nun separiert werden und mit dem Ansatz

$$U_\nu(\vec{r}) = \frac{\chi_1(\xi) \chi_2(\eta)}{\sqrt{\xi \eta}} e^{im\varphi} \quad (3.74)$$

ergibt sich

$$\chi_1''(\xi) + \left[\frac{1-m^2}{4\xi^2} + \frac{\beta_1}{\xi} + \frac{E}{4} - \frac{f\xi}{8} \right] \chi_1(\xi) = 0 \quad (3.75)$$

$$\chi_2''(\eta) + \left[\frac{1-m^2}{4\eta^2} + \frac{\beta_2}{\eta} + \frac{E}{4} + \frac{f\eta}{8} \right] \chi_2(\eta) = 0 \quad (3.76)$$

m ist die magnetische Quantenzahl.

Für $r \rightarrow 0$ gilt für die (nicht normierten) Wellenfunktionen χ_1 und χ_2

$$\chi_1(\xi) \rightarrow \xi^{\frac{|m|+1}{2}} \left[1 - \frac{\beta_1}{|m|+1} \xi + O(\xi^2) \right], \quad (3.77)$$

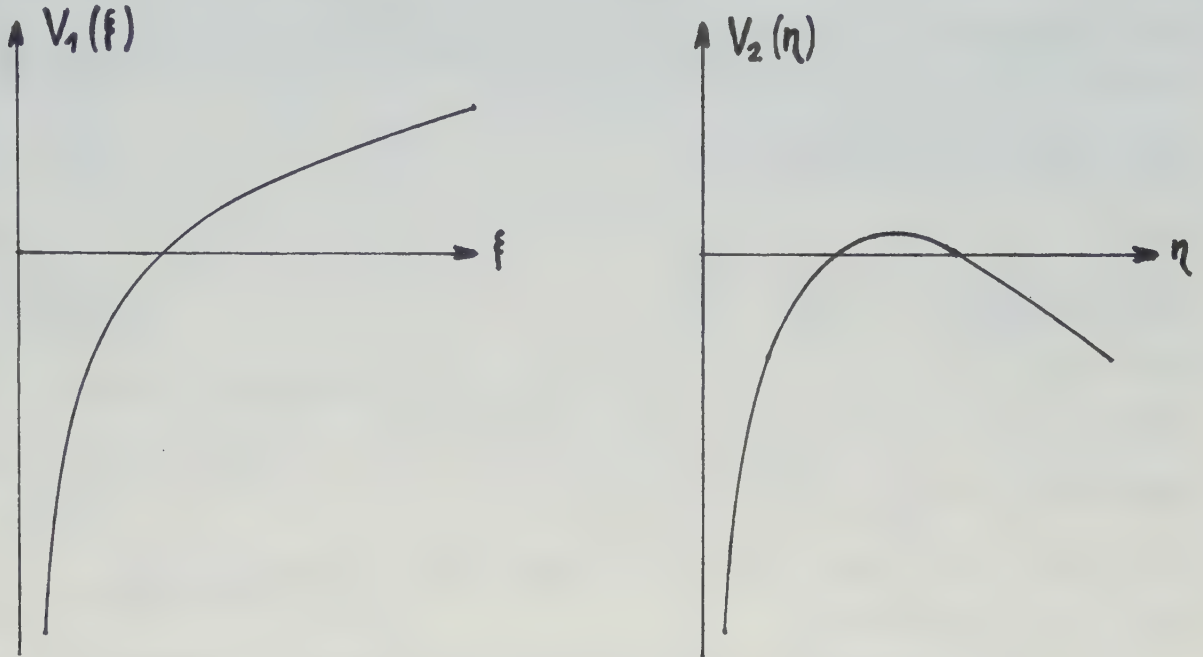
$$\chi_2(\eta) \rightarrow \eta^{\frac{|m|+1}{2}} \left[1 - \frac{\beta_2}{|m|+1} \eta + O(\eta^2) \right] \quad (3.78)$$

und damit

$$U_\nu(\vec{r}) \rightarrow (x^2 + y^2)^{|m|} \left[1 + \frac{(1-2\beta_1)z-r}{|m|+1} + O(\vec{r}^2) \right] \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{I}}, \quad (3.79)$$

wobei I die Normierungskonstante von $U_\nu(\vec{r})$ ist.

Da zur Absorption nur Zustände mit $m=0$ beitragen, wollen wir uns in den weiteren Rechnungen auf diesen Fall beschränken. Betrachten wir uns die in (3.75) und (3.76) eingehenden Potentiale, sie sind in Figur 10 schematisch dargestellt, sehen wir, daß (3.75) ein diskretes Spektrum besitzt, χ_1 also quadratintegrabel ist, während χ_2 zu einem kontinuierlichen Spektrum gehört.



Figur 10. Die Potentiale $V_1(f)$ und $V_2(\eta)$ für $m=0$ und $\beta_1 > 1$.

Im Grenzfall $\eta \rightarrow \infty$ wird χ_2 wie eine Airy-Funktion verlaufen,

$$\chi_2(\eta) \longrightarrow \frac{A}{\left(\frac{E}{f} + \frac{\eta}{2}\right)^{3/4}} \sin \left(\frac{2}{3} f^{1/2} \left(\frac{E}{f} + \frac{\eta}{2} \right)^{3/2} + \sigma \right), \quad (3.80)$$

so daß der "divergenteste" Beitrag zum Normierungsintegral

$$I = \int d^3r |U_V(r)|^2 \approx \frac{\pi}{2} \int_0^\infty df \frac{\chi_1^2(f)}{f} \int_0^L d\eta \chi_2^2(\eta) \quad (3.81)$$

ist, wobei wir wie früher einen imaginären Potentialtopf der Länge L eingeführt haben.

Ersetzen wir $\sin^2 x$ wieder durch seinen Mittelwert $\frac{1}{2}$, ergibt sich aus (3.80) und (3.81) im Grenzfall $L \rightarrow \infty$

$$I \approx \pi A^2 \sqrt{\frac{L}{2}} J \quad (3.82)$$

mit

$$J = \int_0^\infty d\xi \frac{\chi_1^2(\xi)}{\xi} . \quad (3.83)$$

Die Zustandsdichte $S(E)$ erhalten wir aus der Forderung, daß χ_2 gemäß (3.80) für $\eta = L$ verschwinden muß,

$$n\pi \approx \frac{2}{3} f^{1/2} \left(\frac{E}{f} + \frac{L}{2} \right)^{3/2} ,$$

also

$$S(E) = \frac{dn}{dE} \approx \frac{1}{\pi f^{1/2}} \sqrt{\frac{L}{2}} . \quad (3.8)$$

Faßt man (3.46), (3.79), (3.82) und (3.84) zusammen, ergibt sich für die (nicht gemittelte) Linienform

$$|U(0)|^2 S(E) = \sum_{\beta_1} \left[\pi^2 f^{1/2} A^2 J \right]^{-1} . \quad (3.85)$$

Wir müssen also "nur" noch β_1 , J bzw. χ_1 und den Faktor A aus (3.80) bestimmen.

Zur Bestimmung des parabolischen Eigenwertes β_1 verwenden wir die aus der normalen WKB-Approximation resultierende Bohr-Sommerfeldsche-Quantisierungsvorschrift

$$\int_0^{\xi_0} d\xi \sqrt{\frac{1}{4\xi^2} + \frac{\beta_1}{\xi} + \frac{E}{4} - \frac{f\xi}{8}} = \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\pi . \quad (3.86)$$

ξ_0 ist hierbei der klassische Wendepunkt von (3.75). n_1 gibt die Zahl der Knoten von χ_1 an.

Vernachlässigt man die Zentrifugalbarriere $1/4\xi^2$, ergibt sich

$$\left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\pi = \int_0^{\xi_0} d\xi \sqrt{\frac{\beta_1}{\xi} + \frac{E}{4} - \frac{f\xi}{8}} \quad (3.87)$$

Im feldfreien Fall liefert (3.87) mit $(n_1 + \frac{1}{2}) = n\beta_1$ die exakten Eigenwerte des Exzitons :

$$\left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\pi = n\beta_1\pi = \frac{\beta_1}{\sqrt{-E}}\pi \quad (3.88)$$

bzw.

$$E = -\frac{1}{n^2} . \quad (3.89)$$

Für $f \neq 0$ erhalten wir

$$\left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\pi = \int_0^{x_0} dx \sqrt{\frac{\alpha_1}{x} + \frac{\varepsilon}{4} - \frac{x}{8}} \quad (3.90)$$

mit

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1}{f^{2/3}} , \quad (3.91)$$

$$\varepsilon = \frac{E}{f^{2/3}} \quad (3.92)$$

und

$$x = \xi f^{1/3} . \quad (3.93)$$

Mit

$$x_0 = \varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 + 8\alpha_1} > 0$$

und

$$x_1 = \varepsilon - \sqrt{\varepsilon^2 + 8\alpha_1} < 0$$

ergibt sich für (3.90)

$$\begin{aligned} \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\pi &= \frac{1}{\sqrt{8}} \int_0^{x_0} dx \sqrt{\frac{(x_0 - x)(x - x_1)}{x}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{8}} \frac{2}{3} \sqrt{x_0 - x_1} \left[(x_0 + x_1) E\left(\frac{\pi}{2}, \sqrt{\frac{x_0}{x_0 - x_1}}\right) - x_1 F\left(\frac{\pi}{2}, \sqrt{\frac{x_0}{x_0 - x_1}}\right) \right] , \end{aligned}$$

wobei E und F vollständige elliptische Integrale 2. und 1. Art sind. Entwickeln wir diese bis zur 2. Ordnung, erhalten wir

$$\left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\pi \approx \frac{\pi}{4\gamma} \left(\frac{3}{4} \gamma^4 - \frac{\varepsilon^2}{4} + \frac{\varepsilon}{2} \gamma^2 \right) \quad (3.94)$$

mit

$$\gamma = (\varepsilon^2 + 8\alpha_1)^{1/4} . \quad (3.95)$$

(3.94) ist eine Gleichung 4. Grades in y . Für $\varepsilon < 0$ lautet ihre Lösung

$$\alpha_1 = \frac{\varepsilon^2}{8} \left(\frac{4}{9} x^4 - 1 \right) \quad (3.96)$$

mit

$$x = \frac{z^{1/2}}{2} + \left(\frac{z}{4} - \frac{z-1}{2} + \frac{\sigma}{2} z^{-1/2} \right)^{1/2},$$

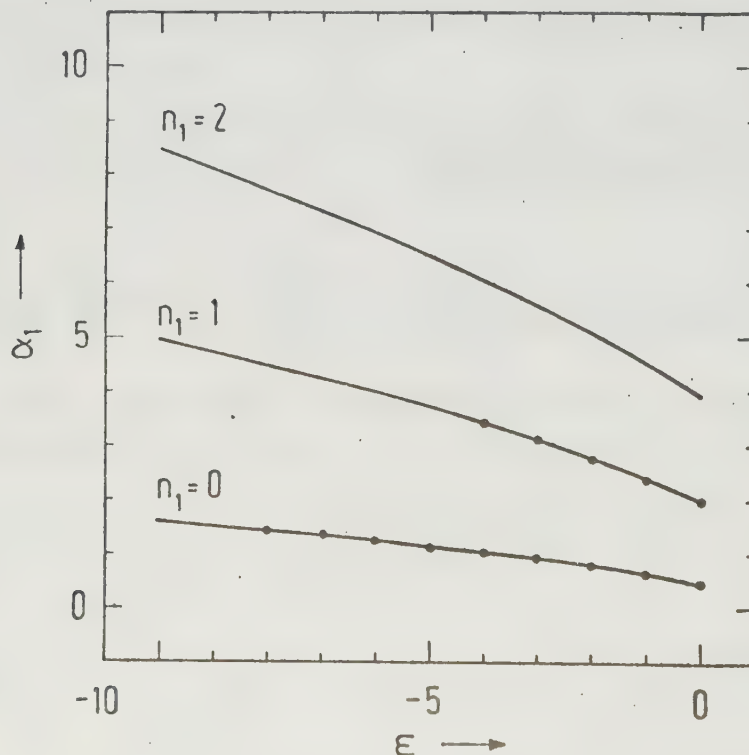
$$z = -\operatorname{sgn}(\rho) \frac{4\sqrt{2}}{3} \sinh \left[\frac{1}{3} \operatorname{arsinh} \frac{27|\rho|}{16\sqrt{2}} \right] + \frac{2}{3},$$

$$\rho = \frac{28}{27} - \frac{\sigma^2}{2}$$

und

$$\sigma = \sqrt{96} \frac{n_1 + \frac{1}{2}}{|\varepsilon|^{3/2}}.$$

Figur 11 zeigt die Eigenwerte α_1 in Abhängigkeit von der Energie ε für 0, 1 und 2 Knoten der Wellenfunktion χ_1 . Die Punkte sind numerische Ergebnisse von Fauchier und Dow⁵². Wie man sieht, ist die Übereinstimmung recht gut.



Figur 11. Eigenwerte α_1 als Funktion der Energie ε für 0, 1 und 2 Knoten der Wellenfunktion χ_1 . Die Punkte sind numerische Ergebnisse aus Ref. 52.

Für große negative ϵ geht (3.96) in das Ergebnis des feldfreien Falles über (siehe (3.88)) :

$$\alpha_1 \rightarrow \sqrt{-\epsilon} \left(n_1 + \frac{1}{2} \right). \quad (3.97)$$

Wie schon erwähnt, besitzt die Schrödinger-Gleichung für χ_1 ausschließlich gebundene Lösungen. Diese werden nur für sehr große ξ durch das elektrische Feld beeinflusst, weshalb wir zur Bestimmung des Normierungsintegrals J den Ansatz

$$\chi_1(\xi) \approx \sqrt{\xi} e^{-\frac{\partial \beta_1}{\partial n_1} \frac{\xi}{2}} \quad (3.98)$$

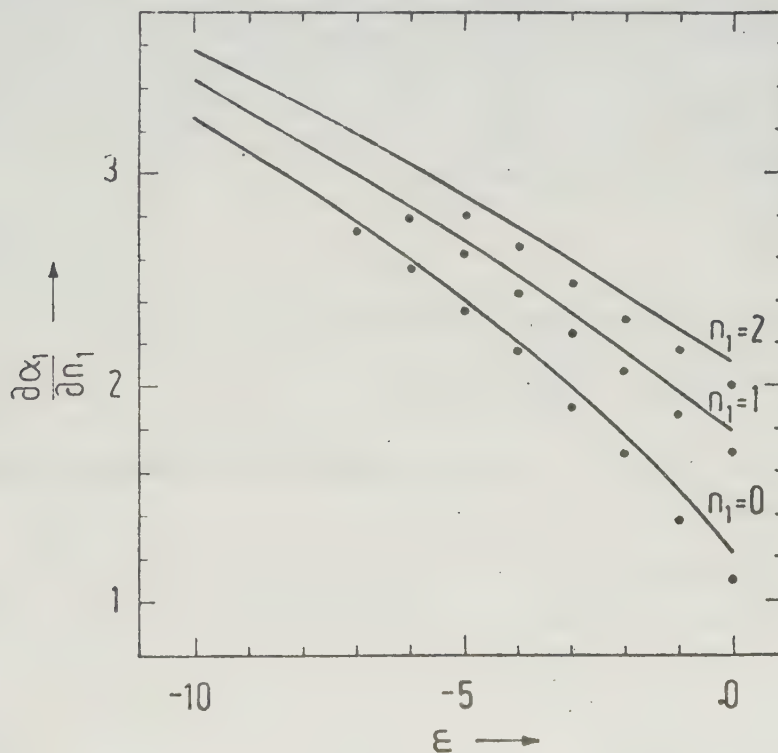
wählen. Im feldfreien Fall ($\frac{\partial \beta_1}{\partial n_1} = \sqrt{-E} = \frac{1}{n}$) ist diese Näherung für die Grundzustandswellenfunktion ($n_1=0$) exakt.

Mit (3.83) und (3.98) ergibt sich für J

$$J = \left(\frac{\partial \beta_1}{\partial n_1} \right)^{-1} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial n_1} \right)^{-1} f^{-\frac{1}{3}} \quad (3.99)$$

wobei $\frac{\partial \alpha_1}{\partial n_1}$ aus (3.96) zu bestimmen ist.

Figur 12 zeigt die Funktion $\frac{\partial \alpha_1}{\partial n_1}$ in Abhängigkeit von der Energie ϵ für 0, 1 und 2 Knoten der Wellenfunktion χ_1 .



Figur 12. Inverse Normierungskonstante $\frac{\partial \alpha_1}{\partial n_1}$ als Funktion der Energie ϵ für 0, 1 und 2 Knoten der Wellenfunktion χ_1 . Die Punkte sind numerische Ergebnisse aus Ref. 52.

Zum Vergleich sind wieder einige exakte Punkte aus Ref. 52 angegeben. Obwohl die Näherung (3.98) drastisch ist (χ_1 besitzt gemäß (3.98) nie mehr als 0 Knoten), ist die Übereinstimmung mit dem exakten Ergebnis gut.

Die einzige noch zu bestimmende Größe ist die Konstante A in (3.80). Da die klassischen Wendepunkte von (3.76) komplex werden können, ist eine Berechnung von A mit Hilfe der normalen WKB-Methode nicht möglich, man muß also auf bessere Näherungen zurückgreifen. Hier bietet sich die verallgemeinerte WKB-Methode von Miller und Good an^{56,57}.

Der Ausgangspunkt der Methode von Miller und Good ist die Simulation der zu lösenden Schrödinger-Gleichung

$$\psi''(x) + Q^2(x) \psi(x) = 0, \quad (3.100)$$

$$Q^2(x) = E - V(x), \quad (3.101)$$

mit Hilfe einer anderen, exakt lösbaren Schrödinger-Gleichung

$$\phi''(s) + P^2(s) \phi(s) = 0. \quad (3.102)$$

Setzt man die Lösung von (3.100) in der Form

$$\psi(x) = T(x) \phi(S(x)) \quad (3.103)$$

an, reduziert sich das Problem für

$$T(x) = S'(x)^{-1/2} \quad (3.104)$$

auf die Lösung der Differentialgleichung

$$\frac{T''(x)}{T(x)} - S'(x)^2 P^2(S(x)) + Q^2(x) = 0. \quad (3.105)$$

Unter der Annahme, daß $S'(x)$ nur schwach veränderlich ist, erhält man aus (3.105)

$$S'(x) P(S(x)) = Q(x)$$

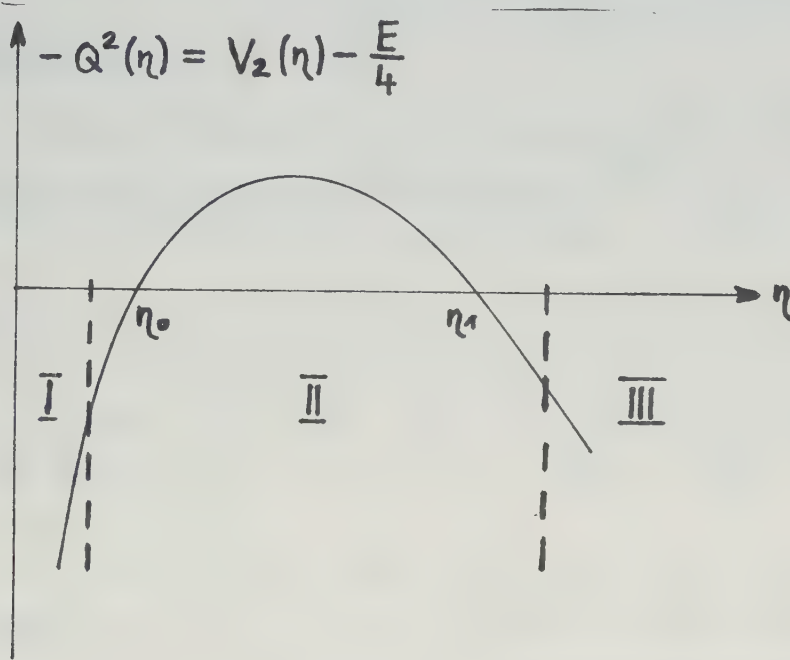
und damit

$$\int_{S_0}^{S(x)} d\lambda P(\lambda) = \int_{x_0}^x dx' Q(x'). \quad (3.106)$$

Für $P^2(S)=1$ reduziert sich (3.103) mit (3.104) und (3.106) auf das normale WKB-Ergebnis. Es ist offensichtlich, daß die Güte der approximativen Wellenfunktion $\psi_{\text{appr.}}$ ganz entscheidend von der Wahl von $P^2(S)$ abhängt. Je besser $P^2(S)$ dem tatsächlichen Verlauf $Q^2(x)$ der "kinetischen Energie" entspricht, desto besser ist das Ergebnis. Für $P^2(S)=Q^2(x)$ und $S(x)=x$ ist (3.106) natürlich exakt. Allgemein gilt

$$\psi_{\text{appr.}}''(x) + Q^2(x) \psi_{\text{appr.}}(x) = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{S''}{S'} \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{S'''}{S'} \right] \psi_{\text{appr.}}(x).$$

Zur Berechnung von χ_2 mit obiger Methode wird die η -Achse in die in Figur 13 gezeigten drei Abschnitte unterteilt.



Figur 13. Unterteilung der η -Achse.

Im Gebiet I, wo die Coulombwechselwirkung dominiert, wird $P^2(S) = \frac{1}{S} + \frac{1}{4S^2}$ gewählt. Die Potentialbarriere im Gebiet II wird durch $P^2(S) = H + S^2$ approximiert. Im Gebiet III schließlich wird $P^2(S) = S$ gesetzt. Die Funktionen $\phi(S)$ können für diese Potentiale jeweils exakt bestimmt werden (Bessel-, parabolische Zylinder- und Airy-Funktion). Da wir nur den Faktor A benötigen, können die Ergebnisse gleich wieder für η bzw. $S \rightarrow \pm \infty$ entwickelt und über die Wendepunkte hinweg fortgesetzt werden.

Im Gebiet I ergibt sich das klassische Ergebnis

$$\chi_2^I(\eta) \xrightarrow{\eta \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt{\pi Q(\eta)}} \cos \left(\int_0^\eta d\eta' Q(\eta') - \frac{\pi}{4} \right).$$

Die Fortsetzung von χ_2^I über die Wendepunkte η_0 und η_1 hinweg liefert den stetigen Anschluß

$$\frac{1}{\sqrt{\pi Q(\eta)}} \cos \left(\int_0^\eta d\eta' Q(\eta') - \frac{\pi}{4} \right) \xleftarrow{\eta \rightarrow \eta_0} \chi_2^I(\eta) \xrightarrow{\eta \rightarrow +\infty} \frac{R}{\sqrt{\pi Q(\eta)}} \sin \left(\int_{\eta_1}^\eta d\eta' Q(\eta') + \sigma \right).$$

Beachten wir, daß für große η gilt

$$Q(\eta) \rightarrow \sqrt{\frac{E}{4} + \frac{f\eta}{8}},$$

folgt mit (3.80) sofort

$$A^2 = \frac{2R^2}{\pi f^{\frac{1}{2}}} \quad (3.107)$$

Der Transmissionskoeffizient R^2 ist für die Wahl $P^2(S) = H + S^2$

$$R^2 = 1 + 2e^{-\pi H} - 2e^{-\pi H} (1 + e^{\pi H})^{\frac{1}{2}} \sin(2\varphi - \theta) \quad (3.108)$$

mit

$$H = \frac{2}{\pi} i \int_{\eta_0}^{\eta_1} d\eta' Q(\eta'), \quad (3.109)$$

$$\varphi = \operatorname{Re} \int_0^{\eta_0} d\eta' Q(\eta') - \frac{\pi}{4} \quad (3.110)$$

und

$$\theta = \arg \Gamma \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} i H \right) + \frac{H}{2} \left(1 - \ln \frac{|H|}{2} \right). \quad (3.111)$$

Γ ist hierbei die Gamma-Funktion. Die Phasenintegrale (3.109) und (3.110) werden wieder in 0. Ordnung in der Zentrifugalbarriere ausgewertet.

Faßt man (3.85), (3.99), (3.107) und (3.108) zusammen, ergibt sich für die (nicht gemittelte) Linienform

$$\begin{aligned} |U(0)|^2 S(E) &= \sum_{n_1} \frac{f^{\frac{1}{2}}}{2\pi R^2} \frac{\partial \alpha_1}{\partial n_1} \\ &= \sum_{n_1} \frac{f^{\frac{1}{2}}}{4\pi} \frac{\partial \alpha_1}{\partial n_1} \frac{e^{\pi H}}{1 + \frac{1}{2} e^{\pi H} - (1 + e^{\pi H})^{\frac{1}{2}} \sin(2\varphi - \theta)}. \end{aligned} \quad (3.112)$$

Zur Beschreibung der Absorptionskante ist es ausreichend, in (3.112) nur den Beitrag von $n_1=0$ zu berücksichtigen.

Für große negative H bzw. E verschwindet Θ wie $\frac{1}{12H}$ und man erhält

$$R^2 \rightarrow 2 e^{-\pi H} (1 - \sin 2\psi) \rightarrow 4 e^{-\pi H}. \quad (3.113)$$

Beachtet man, daß gleichzeitig

$$e^{\pi H} \rightarrow e^{-\frac{4}{3} \frac{|E|^{3/2}}{f}} \quad (3.114)$$

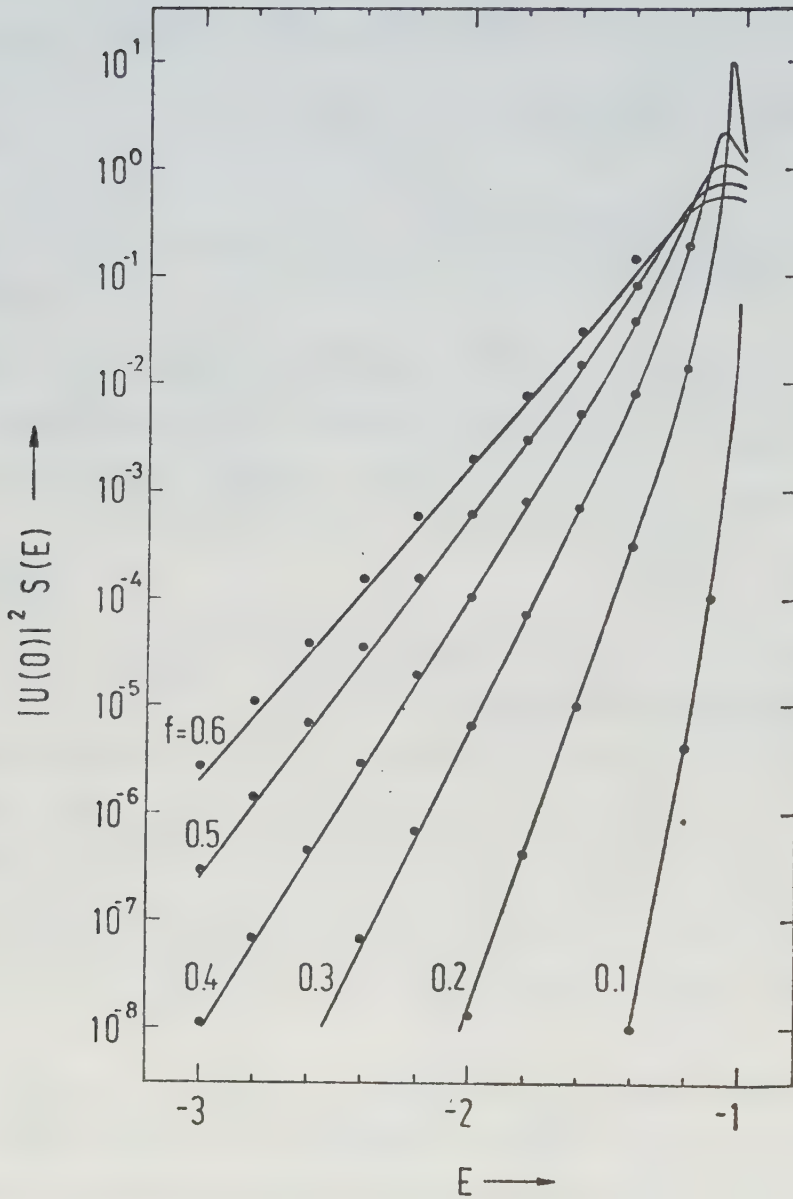
gilt, kann die Linienform (3.112) auch als Produkt der Franz-Keldysh-Linienform mit einem exzitonischen Verstärkungsfaktor interpretiert werden. Das Zusammenspiel dieser beiden Funktionen führt zu einer nahezu exponentiellen Absorptionskante

$$|U(0)|^2 S(E) \propto e^{-g \frac{|E|}{f}}, \quad (3.115)$$

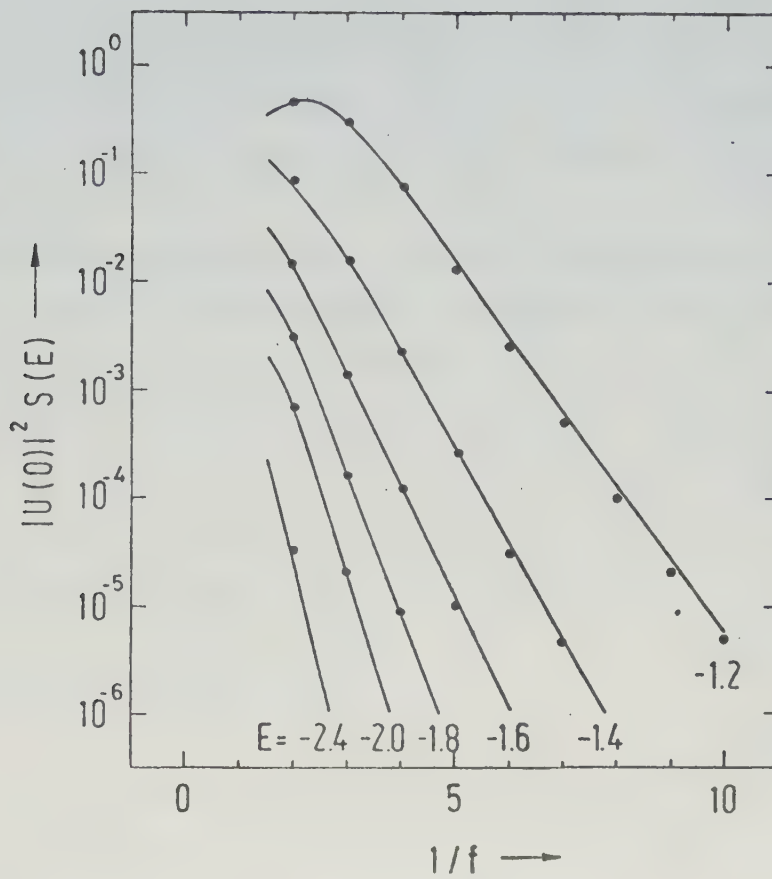
wie in den Figuren 14 und 15 zu sehen ist. Die Punkte sind exakte Werte nach Dow und Redfield ⁵¹.

Figur 16 zeigt eine Absorptionskante für $f=1$ (Ionisationsfeldstärke). Ihre Berechnung erfolgte mit (3.113), also unter Vernachlässigung der Frequenzabhängigkeit des exzitonischen Verstärkungsfaktors. Wie man sieht, ähnelt die Linienform in diesem Fall schon mehr der Franz-Keldysh-Linienform. Zum Vergleich sind wieder einige exakte Werte nach Fauchier und Dow angegeben ⁵².

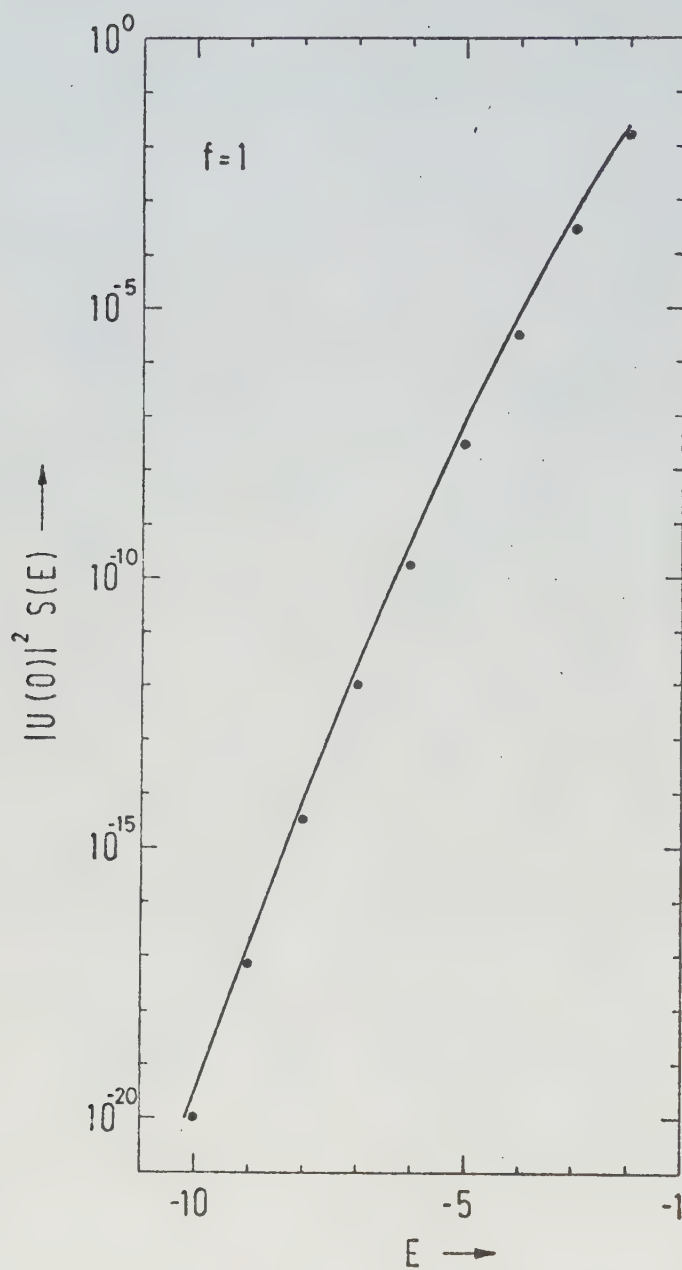
Die generell gute Übereinstimmung der Ergebnisse unserer äußerst einfachen Theorie mit den exakten Ergebnissen zeigt, daß es im Rahmen der WKB-Approximation durchaus möglich ist, relevante Aussagen zur Linienform eines Exzitons im homogenen elektrischen Feld zu machen und zwar unabhängig davon, wie groß die Feldstärke ist.



Figur 14. Absorptionskante als Funktion der Energie für verschiedene Feldstärken. Die Punkte sind numerische Ergebnisse aus Ref. 51.



Figur 15. Absorptionskante als Funktion der inversen Feldstärke für verschiedene Energien. Die Punkte sind numerische Ergebnisse aus Ref. 51.



Figur 16. Absorptionskante als Funktion der Energie für $f=1$. Die Punkte sind numerische Ergebnisse aus Ref. 52.

Wir wollen nun eine noch einfachere Beschreibung der Absorptionskante entwickeln. Wie schon früher erwähnt, können wir alternativ zu dem obigen Vorgehen auch die Selbstenergie des ls-Exzitons berechnen (solange das noch sinnvoll ist).

In niedrigster Ordnung ergibt sich aus der Dysongleichung (3.42)

$$\sum_x(\omega) = \sum_n \frac{e^2 F^2 |\langle 1s | z | n \rangle|^2}{\omega + i\delta - E_n} \quad (3.116)$$

Diese Formel beschreibt den quadratischen Stark-Effekt in Brillouin-Wigner-Störungstheorie. Sie beinhaltet jedoch nur eine Polarisation des Exzitons, also den $(f \rightarrow 0)$ -Grenzfall der Ionisation, und ist daher nicht zur Beschreibung der Linienform geeignet.

Einen verbesserten Ausdruck für die Selbstenergie erhalten wir, wenn wir speziell den wichtigen Grenzfall mittlerer Felder betrachten. Bis auf den ls-Zustand werden in diesem Grenzfall alle Zustände ionisiert sein. Die Renormierung des Exzitons beruht dann ausschließlich auf Übergängen vom Grundzustand in das renormierte Ionisationskontinuum, das wir bei Vernachlässigung der Elektron-Loch-Korrelation als vollständigen Satz ansehen können. Damit ergibt sich sofort

$$\sum_x(\omega) \approx \sum_\nu \frac{e^2 F^2 |\langle 1s | z | \nu \rangle|^2}{\omega + i\delta - E_\nu} \quad (3.117)$$

wobei die Zustände $|\nu\rangle$ die Eigenfunktionen (3.53) sind. Auf Grund der Lokalisation der ls-Funktion um den Ursprung können wir die $U_\nu(\vec{r})$ in (3.117) in guter Näherung um $\vec{r}=0$ entwickeln. Vernachlässigt man noch den Realteil der Selbstenergie, ergibt sich dann mit (3.48) folgender Ausdruck für die Absorptionskante ($E \ll -1$) :

$$|U(0)|^2 S(E) \approx \frac{32 f^3 e^{-\frac{4}{3} |E|^{\frac{1}{2}}}}{\pi^2 (E+1)^2} \quad (3.118)$$

(3.118) setzt sich wie (3.112) aus dem Produkt einer Franz-Keldysh-Linienform und eines exzitonischen Verstärkungsfaktors zusammen und führt daher wieder zu einem nahezu exponentiellen

Verlauf der Absorptionskante. Für sehr kleine Feldstärken muß man über (3.118) hinausgehend den Beitrag der dann noch nicht vollständig ionisierten anderen gebundenen Zustände zur Verbreiterung berücksichtigen.

Wie die bisherigen Rechnungen gezeigt haben, führt ein homogenes elektrisches Feld zu einer exponentiellen Absorptionskante. Diese Linienform beruht auf dem Zusammenspiel des photonenassistierten Tunneleffekts und der Elektron-Loch-Korrelation. Sie kann daher weder mit der Theorie des Stark-Effekts noch mit der Theorie des Franz-Keldysh-Effekts erklärt werden. Ist das elektrische Feld ein intrinsisches Mikrofeld, verläuft die Absorptionskante bereits vor der Mittelung über alle Konfigurationen exponentiell!

Wie die letzte Aussage schon andeutet, wird der qualitative Verlauf der Absorptionskante nur unwesentlich durch die Mittelung beeinflusst, was wir im folgenden am Beispiel der intrinsischen Urbach-Regel demonstrieren wollen.

Für die gemittelte Absorptionskante erhält man

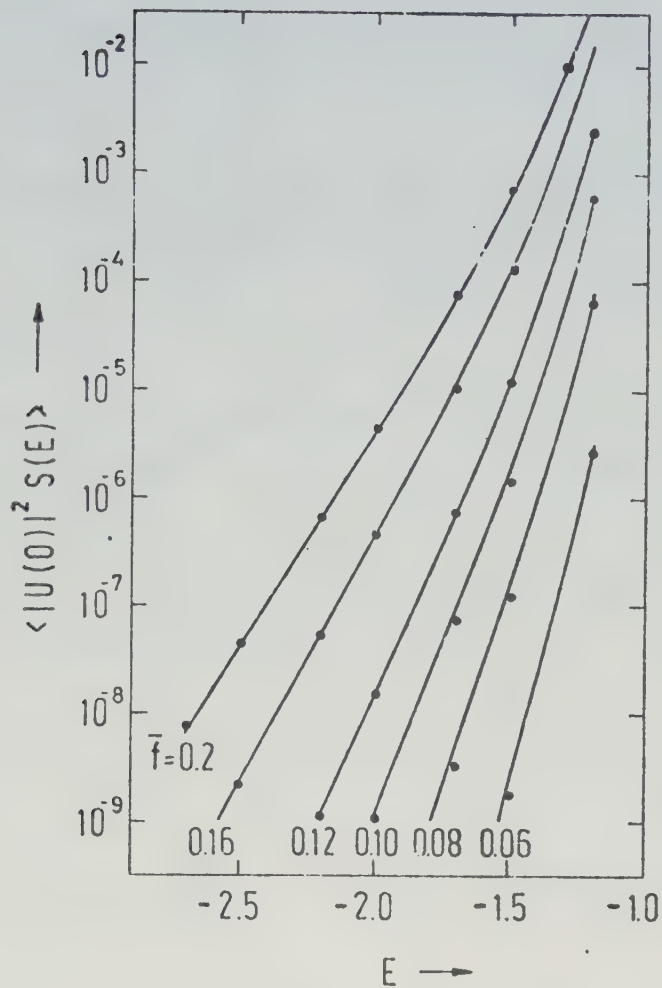
$$\langle |U(0)|^2 S(E) \rangle_{ph} = \left(\frac{2}{3} \pi \bar{F}^2 \right)^{-\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^{\infty} dF F^2 e^{-\frac{3F^2}{2\bar{F}^2}} |U(0)|^2 S(E), \quad (3.119)$$

wobei $\bar{F}$ das mittlere Feld der LO-Phononen ist. Auf seine Bestimmung wollen wir erst später eingehen. Setzt man (3.112) in (3.119) ein, ergibt sich der in den Figuren 17 und 18 gezeigte Verlauf der Absorptionskante. Wie man sieht, liegt auch nach der Mittelung über alle Konfigurationen ein nahezu exponentieller Verlauf der Absorptionskante vor und analog zu (3.115) gilt nun

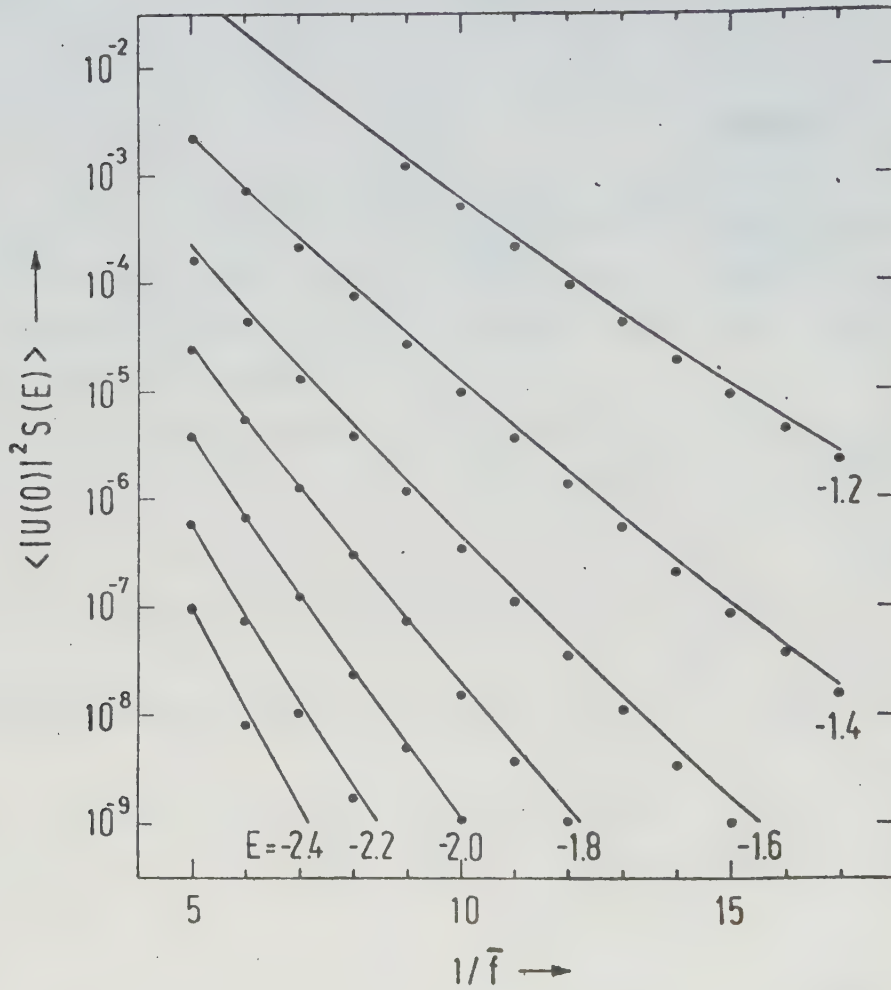
$$\langle |U(0)|^2 S(E) \rangle_{ph} \propto e^{-g' \frac{|E|}{\bar{f}}} \quad (3.120)$$

mit

$$\bar{f} = \frac{e \bar{F} a_0}{E_0}. \quad (3.121)$$



Figur 17. Gemittelte Absorptionskante als Funktion der Energie für verschiedene mittlere Feldstärken. Die Punkte sind numerische Ergebnisse aus Ref. 36.



Figur 18. Gemittelte Absorptionskante als Funktion der inversen mittleren Feldstärke für verschiedene Energien. Die Punkte sind numerische Ergebnisse aus Ref. 36.

Das Ergebnis (3.120) erhält man auch für andere Feldverteilungen, d.h. die spezielle Form der Verteilung spielt nur eine untergeordnete Rolle für das Zustandekommen einer exponentiellen Absorptionskante. Diese Tatsache spiegelt direkt die Universalität des Feldionisations-Modells wider.

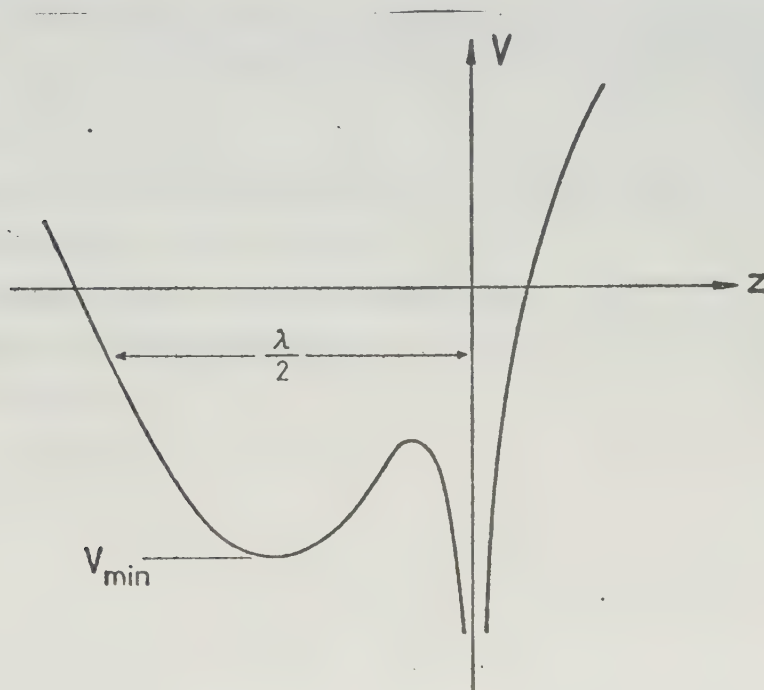
Für das in (3.120) eingehende mittlere Feld der LO-Phononen erhalten wir aus (3.36) :

$$\bar{F}^2 = \langle |F|^2 \rangle_{ph} = \sum_{q < q_c} \frac{4\pi}{\epsilon^*} k_B T^* = \frac{2 q_c^3 k_B T^*}{3 \pi \epsilon^*} , \quad (3.122)$$

also

$$\bar{F} \propto (k_B T^*)^{1/2} ,$$

was dem experimentellen Befund (3.11) eindeutig widerspricht. Diese Diskrepanz ist jedoch nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß reale Phononenfelder alles andere als homogen sind. Am Coulombtrichter wird in der Realität statt des in Figur 9 idealisierten Potentialverlaufes ein Potentialverlauf, wie er in Figur 19 skizziert ist, vorliegen.



Figur 19. Überlagerung des Coulombpotentials mit dem sinusförmigen Potential einer Gitterschwingung.

Damit man die für homogene Felder gewonnenen Ergebnisse zur Beschreibung der intrinsischen Urbach-Regel übernehmen kann, muß man das für den Tunnelprozeß relevante mittlere Phononenfeld unter Berücksichtigung der in Figur 19 gezeigten räumlichen Inhomogenität bestimmen. Dies führt letztendlich zum richtigen Temperaturverhalten von F .

Ein aus dem Coulombtrichter tunnelndes Elektron ist gemäß Figur 19 auf $\frac{\lambda}{2}$ lokalisiert und gewinnt dadurch eine kinetische Energie von maximal $\frac{1}{2m}(\frac{q_c}{\pi})^2$. Damit der Tunnelprozeß überhaupt stattfinden kann, muß diese kinetische Energie kleiner als die Mindesttiefe $V_{\min}$ des Potentialtopfs sein, die im Mittel

$$V_{\min} = \frac{e\bar{F}}{q_c}$$

beträgt. Dieser Zusammenhang zwischen Breite und Mindesttiefe des Potentialtopfs führt zu einer Feldabhängigkeit der Abschneidewellenzahl q_c ,

$$q_c^3 = 2me\pi^2\bar{F},$$

und damit zu einer mittleren Feldstärke von

$$\bar{F} = \frac{4\pi}{3} \frac{me}{\epsilon^*} k_B T^*. \quad (3.123)$$

Aus (3.123) resultierende theoretische Werte für die mittlere Feldstärke stimmen in der Regel gut mit experimentellen Daten überein. Wie sich zeigt, ist $\bar{F}$ meistens von der Größenordnung der Ionisationsfeldstärke. Eine störungstheoretische Behandlung der Feldionisation durch LO-Phononen ist somit zu keiner Zeit möglich!

4. Exziton-Biexziton-Photon-Wechselwirkung : Zwei-Photonen-Absorption

4.1 Optische Nichtlinearität auf Grund virtueller Biexzitonenerzeugung

Nachdem wir das Problem der intrinsischen Linienform des Exzitons geklärt haben, wollen wir nun untersuchen, wie sich die Zustandsdichte bei höheren Anregungsintensitäten, also im nichtlinearen Regime, ändert. Wie in der Einleitung schon erwähnt, kommen für die intensitätsabhängige Renormierung der Zustandsdichte verschiedene Prozesse in Frage. Wir wollen uns in diesem Kapitel auf die Behandlung der Exziton-Biexziton-Photon-Wechselwirkung beschränken⁵⁸⁻⁶². Auf die Theorie des "Biexzitons an sich" kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden^{4,6,13}.

In Kapitel 2 wurde schon angedeutet, daß sich der exzitonische Anteil der optischen dielektrischen Funktion auch aus einem Quasiteilchen-Hamiltonoperator, dem sog. Hopfield-Hamiltonoperator, gewinnen läßt. Diesen Hamiltonoperator wollen wir im folgenden herleiten und so erweitern, daß auch die Ankopplung der Photonen an die Biexzitenen berücksichtigt wird. Anschließend werden wir dann die nichtlineare optische dielektrische Funktion des Exziton-Biexziton-Photon-Systems aus der Photonen-Selbstenergie bestimmen.

Zur Herleitung des Hopfield-Hamiltonoperators entwickeln wir den Operator der transversalen Teilchenstromdichte nach Exzitenenoperatoren :

$$j_{\perp}^x(\vec{q}) = - \left(\frac{\tilde{\omega}_0^2 \omega_x(\vec{q})}{8\pi e^2} \right)^{1/2} (S_{\vec{q}} + S_{-\vec{q}}^+). \quad (4.1)$$

(4.1) folgt direkt aus (2.109) und (2.112), wenn man noch einen Faktor 2 (wir wollen spinunabhängig rechnen) und den Effekt der räumlichen Dispersion berücksichtigt.

Mit (4.1) und der Ersetzung $\omega_0^2 \rightarrow \tilde{\omega}_0^2$ in (2.38) ergibt sich bei Berücksichtigung des nichtresonanten Hintergrundes $\tilde{\epsilon}_{\infty}$ folgende Projektion des Hamiltonoperators (2.31) in das Exzitenenbild :

$$H = \sum_{\vec{q}} \left[\omega_{\vec{q}} a_{\vec{q}}^{\dagger} a_{\vec{q}} + \omega_x(\vec{q}) S_{\vec{q}}^{\dagger} S_{\vec{q}} + \frac{\tilde{\omega}_0^2}{4 \tilde{\epsilon}_{\infty} \omega_{\vec{q}}} (a_{\vec{q}}^{\dagger} + a_{-\vec{q}})(a_{\vec{q}} + a_{-\vec{q}}^{\dagger}) \right. \\ \left. + \left(\frac{\tilde{\omega}_0^2 \omega_x(\vec{q})}{4 \tilde{\epsilon}_{\infty} \omega_{\vec{q}}} \right)^{1/2} (a_{\vec{q}}^{\dagger} + a_{-\vec{q}})(S_{\vec{q}} + S_{-\vec{q}}^{\dagger}) \right] \quad (4.2)$$

mit

$$\omega_{\vec{q}} = \frac{qc}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_{\infty}}} . \quad (4.3)$$

Hierbei haben wir uns auf eine Komponente der Polarisation beschränkt und den Index λ unterdrückt. Entsprechend ist die Greensche Funktion der Photonen nun eine skalare Größe.

Die in (4.2) eingehende Komponente des Vektorpotentials ist

$$A_{\perp}(\vec{q}) = \left(\frac{2\pi c^2}{\tilde{\epsilon}_{\infty} \omega_{\vec{q}}} \right)^{1/2} (a_{\vec{q}} + a_{-\vec{q}}^{\dagger}) . \quad (4.4)$$

Der Hopfield-Hamiltonoperator (4.2) läßt sich bekanntlich mit Hilfe einer unitären Transformation auf Polaritonenoperatoren exakt diagonalisieren. Von dieser Möglichkeit wollen wir jedoch nur im Zusammenhang mit der Autoionisation des Biexzitons Gebrauch machen.

Zur theoretischen Beschreibung der Kopplung von Photonen, Exzitonen und Biexzitonen führen wir nun eine Entwicklung des Stromoperators (4.1) nach Biexzitonenoperatoren durch. Dazu schieben wir

$$1 = \sum_{\vec{q}'} S_{\vec{q}'}^{\dagger} S_{\vec{q}'}$$

in (4.1) ein. Anschließend paaren wir die beiden Exzitonen-Vernichter zu einem Biexzitonen-Vernichter,

$$S_{\vec{q}'} S_{\vec{q}} \longrightarrow g \left(\frac{\vec{q}' - \vec{q}}{2} \right) (T_{\vec{q}+\vec{q}'} + T_{-\vec{q}-\vec{q}'}^{\dagger}) ,$$

womit sich insgesamt folgender Stromoperator für den Übergang vom Exzitonen- in das Biexzitonnenniveau ergibt :

$$j_{\perp}^{xm}(\vec{q}) = - \left(\frac{\tilde{\omega}_0^2 \omega_x(\vec{q})}{8\pi e^2} \right)^{1/2} \sum_{\vec{q}'} g \left(\frac{\vec{q}' - \vec{q}}{2} \right) (S_{\vec{q}'}^{\dagger} + S_{-\vec{q}'}) (T_{\vec{q}+\vec{q}'} + T_{-\vec{q}-\vec{q}'}^{\dagger}) \quad (4.5)$$

$g(\vec{q})$ ist hierbei die als reell angenommene Wellenfunktion der Relativbewegung der beiden Exzitonen im Biexzitonen-Grundzustand.

Die obige Herleitung von (4.5) mag zwar etwas fragwürdig erscheinen, es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die mit Hilfe der "Einschiebetechnik" gewonnenen Ergebnisse immer mit den aus einer Usui-Transformation⁴ resultierenden Ausdrücken übereinstimmen.

Mit (4.2) und (4.5) ergibt sich insgesamt folgender Hamiltonoperator für das wechselwirkende System von Exzitonen, Biexzitonen und Photonen :

$$\begin{aligned}
 H = \sum_{\vec{q}} & \left[\omega_{\vec{q}} a_{\vec{q}}^{\dagger} a_{\vec{q}} + \omega_x(\vec{q}) S_{\vec{q}}^{\dagger} S_{\vec{q}} + \omega_m(\vec{q}) T_{\vec{q}}^{\dagger} T_{\vec{q}} \right. \\
 & + \frac{\tilde{\omega}_0^2}{4 \tilde{\epsilon}_{\infty} \omega_{\vec{q}}} (a_{\vec{q}}^{\dagger} + a_{-\vec{q}})(a_{\vec{q}} + a_{-\vec{q}}^{\dagger}) + \left(\frac{\tilde{\omega}_0^2 \omega_x(\vec{q})}{4 \tilde{\epsilon}_{\infty} \omega_{\vec{q}}} \right)^{\frac{1}{2}} (a_{\vec{q}}^{\dagger} + a_{-\vec{q}})(S_{\vec{q}} + S_{-\vec{q}}^{\dagger}) \\
 & \left. + \left(\frac{\tilde{\omega}_0^2 \omega_x(\vec{q})}{4 \tilde{\epsilon}_{\infty} \omega_{\vec{q}}} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{\vec{q}'} g \left(\frac{\vec{q}' - \vec{q}}{2} \right) (a_{\vec{q}}^{\dagger} + a_{-\vec{q}})(S_{\vec{q}}^{\dagger} + S_{-\vec{q}})(T_{\vec{q}+\vec{q}'} + T_{-\vec{q}-\vec{q}'}^{\dagger}) \right].
 \end{aligned}
 \tag{4.6}$$

Die Berechnung der optischen dielektrischen Funktion erfolgt nun in völliger Analogie zu unserem früheren Vorgehen in Kapitel 2.

Die Dysongleichung für die retardierte Photon-Greenfunktion

$$D_{\perp}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{c} \ll A_{\perp}(\vec{q}, t); A_{\perp}(-\vec{q}) \gg_{\omega} \tag{4.7}$$

lautet

$$\left[(\omega + i\delta)^2 - \omega_{\vec{q}}^2 - \frac{\tilde{\omega}_0^2}{\tilde{\epsilon}_{\infty}} \right] D_{\perp}(\vec{q}, \omega) = \frac{4\pi c}{\tilde{\epsilon}_{\infty}} - \frac{4\pi e}{\tilde{\epsilon}_{\infty}} \ll j_{\perp}(\vec{q}, t); A_{\perp}(-\vec{q}) \gg_{\omega} \tag{4.8}$$

mit

$$j_{\perp}(\vec{q}) = j_{\perp}^x(\vec{q}) + j_{\perp}^{xm}(\vec{q}). \tag{4.9}$$

Aus (4.8) ergibt sich für die Photonen-Selbstenergie

$$\Sigma_{\perp}(\vec{q}, \omega) = \frac{\tilde{\omega}_0^2}{4\pi c} - \frac{e}{c} \ll j_{\perp}(\vec{q}, t); A_{\perp}(-\vec{q}) \gg_{\omega} D_{\perp}^{-1}(\vec{q}, \omega) \tag{4.10}$$

$$= \frac{(\omega + i\delta)^2}{4\pi c} (\tilde{\epsilon}_{\infty} - \epsilon_{\perp}(\vec{q}, \omega)). \tag{4.11}$$

Für die weiteren Rechnungen spalten wir $\Sigma_{\perp}$ in einen linearen und einen nichtlinearen Anteil auf :

$$\Sigma_{\perp}(\vec{q}, \omega) = \Sigma_{\perp}^L(\vec{q}, \omega) + \Sigma_{\perp}^{NL}(\vec{q}, \omega). \quad (4.12)$$

Den linearen Anteil können wir sofort angeben. Er lautet

$$\Sigma_{\perp}^L(\vec{q}, \omega) = \frac{\tilde{\omega}_0^2}{4\pi c} + \frac{\tilde{\omega}_0^2 \omega_X(\vec{q})}{8\pi c} \frac{2 \omega_X(\vec{q})}{(\omega + i\delta)^2 - \omega_X^2(\vec{q})} \quad (4.13)$$

$$= \frac{(\omega + i\delta)^2}{4\pi c} \frac{\tilde{\omega}_0^2}{(\omega + i\delta)^2 - \omega_X^2(\vec{q})} \quad (4.14)$$

Für die lineare optische dielektrische Funktion ergibt sich damit unser altes Ergebnis (2.116)

$$\epsilon_{\perp}^L(\vec{q}, \omega) = \tilde{\epsilon}_{\infty} - \frac{\tilde{\omega}_0^2}{(\omega + i\delta)^2 - \omega_X^2(\vec{q})} \quad (4.15)$$

Zur Klassifizierung der verschiedenen Beiträge zur nichtlinearen Photonen-Selbstenergie werten wir (4.10) zunächst in Störungstheorie aus. Die einfachsten nichtlinearen Polarisationsblasen sind (siehe auch (2.39))



$$(4.16)$$

und



$$(4.17)$$

Die durchgezogenen Linien repräsentieren hierbei die nackte Exziton-Greenfunktion, die gestrichelten Linien die nackte Photon-Greenfunktion und die Schlangenlinien schließlich die nackte Biexziton-Greenfunktion.

Das Diagramm (4.16) beschreibt den schon in der Einleitung ausführlich besprochenen Prozeß der Zwei-Photonen-Absorption (TPA) : ein Photon erzeugt virtuell ein Exziton, welches anschließend mit einem zweiten Photon zu einem Biexziton fusioniert. Je nach der Größe der Photonenenergie ist dieses Biexziton reell oder virtuell angeregt. Die Resonanzfrequenz von (4.16) liegt für monochromatisches langwelliges Licht bei $2\omega = \omega_m$, also eine halbe Biexzitonenbindungsenergie unterhalb des Exzitonenniveaus.

Den durch das Diagramm (4.17) beschriebenen Prozeß bezeichnet man als induzierte Absorption. Hier fusioniert ein Photon direkt mit einem Exziton zu einem Biexziton. Dieser Prozeß ist natürlich nur möglich, wenn der Exzitonenzustand bevölkert ist. Die Resonanzfrequenz liegt in diesem Fall bei $\omega = \omega_m - \omega_x$, also eine ganze Biexzitonenbindungsenergie unterhalb des Exzitonenniveaus.

Für die Bevölkering des Exzitonenzustandes bei Anregung unterhalb der Exzitoneresonanz ω_x kommen verschiedene Prozesse in Frage. So können über die TPA reell erzeugte ("kalte") Biexzitonen wieder in Photonen und Exzitonen zerfallen. Dieser Prozeß äußert sich z.B. im Auftreten der Lumineszenzbanden N_T und N_L . Ein anderer Prozeß, der ebenfalls zu einer Population des Exzitonenniveaus führt, ist die Relaxation von freien, über eine Zwei-Photonen-Absorption ins Leitungsband angeregten Ladungsträgern in den Exzitonenzustand. Bei höheren Temperaturen ist außerdem eine Population über die Urbachkante denkbar. Auf diesen Prozessen aufbauend können schließlich noch mehrstufige Prozesse stattfinden.

Zur induzierten Absorption ist noch zu bemerken, daß sie natürlich auch auf der direkten Fusion eines longitudinalen Exzitons und eines Photons beruhen kann (in CdS scheint dies sogar der wichtigere Prozeß zu sein⁶³).

Wir wollen uns im folgenden auf die Behandlung der TPA beschränken und zunächst die entsprechende Renormierung des Polaritonspektrums berechnen. Es ist offensichtlich, daß das Diagramm (4.16) eine Korrektur zur Exziton-Greenfunktion darstellt. Summieren wir alle Diagramme dieser Art auf, können wir die Nichtlinearität in Form der Exzitonen-Selbstenergie

$$\Sigma_x(\vec{q}, \omega) = \text{Diagramm} \quad (4.18)$$


berücksichtigen.

(4.18) beschreibt die Fusion eines Exzitons und eines renormierten Photons, also eines Polaritons, zu einem renormierten Biexziton. Vertexkorrekturen sind hierbei vernachlässigt.

Nehmen wir das in (4.18) eingehende Matrixelement näherungsweise als konstant an, ergibt sich bei einer scharfen (makroskopischen) Verteilung der Polaritonen um $\vec{q}(\omega)$ mit

$$\frac{g^2(\omega) c^2}{\omega^2} = \epsilon_{\perp}(\vec{q}(\omega), \omega) \quad (4.19)$$

folgender einfache Ausdruck für die Exzitonen-Selbstenergie :

$$\Sigma_x(\vec{q}, \omega) = n_p M_0^2 G_m(2\vec{q}, 2\omega) + \text{nichtresonante Terme} \quad (4.20)$$

mit

$$M_0^2 \simeq \frac{\omega_x \Delta_{LT}}{2} g^2(0). \quad (4.21)$$

n_p ist hierbei die Polaritonendichte und

$$G_m(\vec{q}, \omega) = \ll T_{\vec{q}}(t) ; T_{\vec{q}}^{\dagger} \gg_{\omega} \quad (4.22)$$

der resonante Teil der Biexziton-Greenfunktion.

Die nichtlineare optische dielektrische Funktion läßt sich damit näherungsweise auf die für einen gedämpften harmonischen Oszillator charakteristische Form

$$\epsilon_{\perp}(\vec{q}, \omega) \simeq \tilde{\epsilon}_{\infty} - \frac{\tilde{\omega}_0^2}{\omega^2 - E_x^2(\vec{q}, \omega) + i\omega \Gamma_x(\vec{q}, \omega)} \quad (4.23)$$

mit

$$E_x^2(\vec{q}, \omega) = \omega_x^2(\vec{q}) + 2\omega_x(\vec{q}) \operatorname{Re} \Sigma_x(\vec{q}, \omega) \quad (4.24)$$

und

$$\Gamma_x(\vec{q}, \omega) = -2 \frac{\omega_x(\vec{q})}{\omega} \operatorname{Im} \Sigma_x(\vec{q}, \omega) \quad (4.25)$$

bringen.

(4.23) beschreibt nichts anderes als die Tatsache, daß die Zwei-Photonen-Anregung eines Biexzitons über ein Exziton als Zwischenzustand aus der Sicht dieses Exzitons einen dissipativen Prozeß darstellt.

Im langwelligen Grenzfall ($\vec{q}=0$) und für $\omega \approx \omega_x$ geht (4.23) in

$$\varepsilon(\omega) \simeq \tilde{\varepsilon}_\infty + 4\pi\chi(\omega) \quad (4.26)$$

mit

$$\chi(\omega) = - \frac{d_x^2}{\omega - \omega_x - \Sigma_x(\omega)} \quad (4.27)$$

$$d_x = \left(\frac{\tilde{\omega}_0^2}{8\pi\omega_x} \right)^{1/2} \quad (4.28)$$

über. Es ist unschwer zu zeigen, daß sich bei einer klassischen Behandlung des elektromagnetischen Feldes analog zu (4.20)

$$\Sigma_x(\omega) \simeq d_x^2 g^2(0) |E_\perp|^2 G_m(2\omega) \quad (4.29)$$

ergibt. $E_\perp$ ist hierbei das transversale elektrische Feld. Setzen wir dieses Ergebnis in (4.27) ein, folgt

$$\chi(\omega) \simeq - \frac{d_x^2}{\omega - \omega_x - d_x^2 g^2(0) |E_\perp|^2 G_m(2\omega)} \quad (4.30)$$

$$= - \frac{d_x^2}{(\omega - \omega_x)} - \frac{d_x^4 g^2(0) |E_\perp|^2 G_m(2\omega)}{(\omega - \omega_x)^2} + \dots \quad (4.31)$$

$$= \chi^{(1)} + \chi^{(3)} |E_\perp|^2 + \dots \quad (4.32)$$

Dies ist die bekannte Störungsreihe für die nichtlineare Suszeptibilität, genauer gesagt, ihr resonanter Teil ^{64,65}.

Prinzipiell erhält man neben dem Beitrag (4.27) noch einen weiteren resonanten Beitrag zur nichtlinearen Suszeptibilität. Wie von Bloembergen und anderen gezeigt wurde, wird dieser jedoch vom nichtresonanten Hintergrund kompensiert^{64,66}. Eine vor kurzem publizierte, die Vernachlässigung dieses Beitrags betreffende, Kritik unserer Theorie ist hinfällig^{67,68}.

Zur Berechnung des Polaritonenspektrums müssen wir scheinbar nur noch die renormierte Biexziton-Greenfunktion (4.22) bzw. die Biexzitonen-Selbstenergie bestimmen. Wie der Hamiltonoperator (4.6) zeigt, kann das Biexziton spontan (bei höheren Polaronendichten auch stimuliert) in zwei Polaritonen zerfallen. Diesen auf der energetischen Entartung des Biexzitons mit dem Zwei-Polaritonenkontinuum beruhenden Prozeß bezeichnet man als Autoionisation des Biexzitons. Da das Biexziton umgekehrt auch wieder aus zwei Polaritonen gebildet werden kann, wird der Endzustand der Zwei-Photonen-Absorption der exakte stationäre Zweiteilchen-Eigenzustand des Hamiltonoperators (4.6) sein und nicht etwa der metastabile Biexzitonenzustand. Das autoionisierte Biexziton wird sich nur noch als Resonanz im Streukontinuum äußern. Die Exzitonen-Selbstenergie (4.20) muß demzufolge so modifiziert werden, daß neben der Renormierung des Biexzitonenzustandes auch seine Überlagerung mit den Kontinuumszuständen berücksichtigt wird. Die entsprechenden Rechnungen wollen wir im nächsten Abschnitt durchführen.

4.2 Autoionisation von Biexzitonen : Fano-Effekt

Zur Vereinfachung der weiteren Rechnungen beschränken wir uns auf die Behandlung der Wechselwirkung eines $\vec{q}=0$ -Biexzitons mit einem hypothetischen Streukontinuum, das wir durch seine Relativenergie E' kennzeichnen wollen. Von einer detaillierten Betrachtung der verschiedenen Zerfallskanäle des Biexzitons sehen wir ab. Da wir nur den spontanen Zerfall des Biexzitons behandeln wollen, können wir für die Kontinuumsoperatoren Bose-Vertauschungsregeln annehmen.

Bezeichnen wir die Biexzitonoperatoren mit T_0 und die Paaroperatoren mit $T_{E'}$, ist die Exzitonen-Selbstenergie (4.20) nun durch

$$\Sigma_X(\omega) = n_p \sum_{\mu\nu} M_\mu M_\nu^* G_{\mu\nu}(2\omega) \quad (4.33)$$

mit

$$\{\mu, \nu\} = \{0, E'\} , \quad (4.34)$$

$$\sum_{E'} = \int dE'$$

und

$$G_{\mu\nu}(\omega) = \langle\langle T_\mu(t); T_\nu^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (4.35)$$

zu ersetzen.

Zur Beschreibung der Wechselwirkung des Biexzitons mit dem Polaritonenkontinuum verwenden wir den Fano-Anderson-Hamiltonoperator ^{40, 69}

$$H = \sum_\mu e_\mu T_\mu^\dagger T_\mu + \sum_{\mu+\nu} V_{\mu\nu} T_\mu^\dagger T_\nu . \quad (4.36)$$

$e_0 = \omega_m$ ist hierbei die Biexzitonenergie und $e_{E'} = E'$ die Relativenergie der Streuzustände.

Die Dysongleichung für die nichtdiagonale Greenfunktion (4.35) lautet

$$(\omega + i\delta - e_\mu) G_{\mu\nu}(\omega) = \delta_{\mu\nu} + \sum_{\gamma \neq \mu} V_{\mu\gamma} G_{\gamma\nu}(\omega) . \quad (4.37)$$

Entwickeln wir $G_{\mu\nu}(\omega)$ nach den Eigenfunktionen des homogenen Teils von (4.37),

$$(E - e_\mu) \varphi_E(\mu) = \sum_{\gamma \neq \mu} V_{\mu\gamma} \varphi_E(\gamma), \quad (4.38)$$

ergibt sich mit

$$G_{\mu\nu}(\omega) = \int dE \frac{\langle \mu | E \rangle \langle E | \nu \rangle}{\omega + i\delta - E}$$

folgender Ausdruck für die Exzitonen-Selbstenergie (4.33) :

$$\begin{aligned} \Sigma_X(\omega) &= n_p \int dE \sum_{\mu\nu} \frac{M_\mu \langle \mu | E \rangle \langle E | \nu \rangle M_\nu^*}{2\omega + i\delta - E} \\ &= n_p \int dE \frac{|M_E|^2}{2\omega + i\delta - E}. \end{aligned} \quad (4.39)$$

M_E ist hierbei das Matrixelement für die Erzeugung des exakten stationären Zwei-Teilchenzustandes φ_E . Entwickeln wir diesen nach den ungestörten Zuständen ψ_0 und $\psi_{E'}$,

$$\varphi_E = a \psi_0 + \int dE' b_{E'} \psi_{E'}, \quad (4.40)$$

erhalten wir durch Berechnung der Matrixelemente $\langle \psi_0 | H | \varphi_E \rangle$ und $\langle \psi_{E'} | H | \varphi_E \rangle$ folgende Bestimmungsgleichungen für die Entwicklungskoeffizienten a und $b_{E'}$:

$$(E - \omega_m) a = \int dE' V_{0E'} b_{E'}, \quad (4.41)$$

$$(E - E') b_{E'} = a V_{E'0}. \quad (4.42)$$

Die allgemeinste Lösung von (4.42) ist

$$b_{E'} = a V_{E'0} \left(\frac{1}{E - E'} + \lambda \delta(E - E') \right). \quad (4.43)$$

Setzen wir dieses Ergebnis in (4.41) ein, folgt

$$\lambda = \frac{E - \omega_m - \Delta_m}{|V_{0E}|^2} \quad (4.44)$$

wobei Δ_m der Realteil der Biexzitonen-Selbstenergie

$$\Sigma_m(E) = \int dE' \frac{|V_{0E'}|^2}{E + i\delta - E'} = \Delta_m - i\Gamma_m \quad (4.45)$$

ist. Den Koeffizienten a bestimmen wir aus der Normierungsbedingung

$$\langle \varphi_E | \varphi_E \rangle = \delta(E - E) . \quad (4.46)$$

Es ergibt sich

$$\pi |a|^2 = \frac{\Gamma_m}{(E - \omega_m - \Delta_m)^2 + \Gamma_m^2} . \quad (4.47)$$

Damit ist φ_E exakt bekannt.

Für die weiteren Rechnungen drücken wir das Matrixelement M_E durch das renormierte Matrixelement $\tilde{M}_0$,

$$\tilde{\psi}_0 = \psi_0 + \int dE' \frac{\psi_{E'} V_{E'0}}{E - E'} , \quad (4.48)$$

aus :

$$|M_E|^2 = |\tilde{M}_0|^2 \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \frac{1}{\pi \Gamma_m q^2} \quad (4.49)$$

mit

$$\varepsilon = \frac{E - \omega_m - \Delta_m}{\Gamma_m} \quad (4.50)$$

und

$$q = \frac{\tilde{M}_0^*}{\pi V_{0E'} M_{E'}^*} \Big|_{E'=E} . \quad (4.51)$$

Die Größe q bezeichnet man als Fanoparameter. Sie gibt die Stärke der Kopplung des Biexzitons an das Kontinuum an.

Zur Berechnung des Integrals (4.39) ersetzen wir die frequenz-abhängigen Größen $\Sigma_m, \tilde{M}_0$ und q durch ihre Werte bei der renormierten Biexzitonenergie

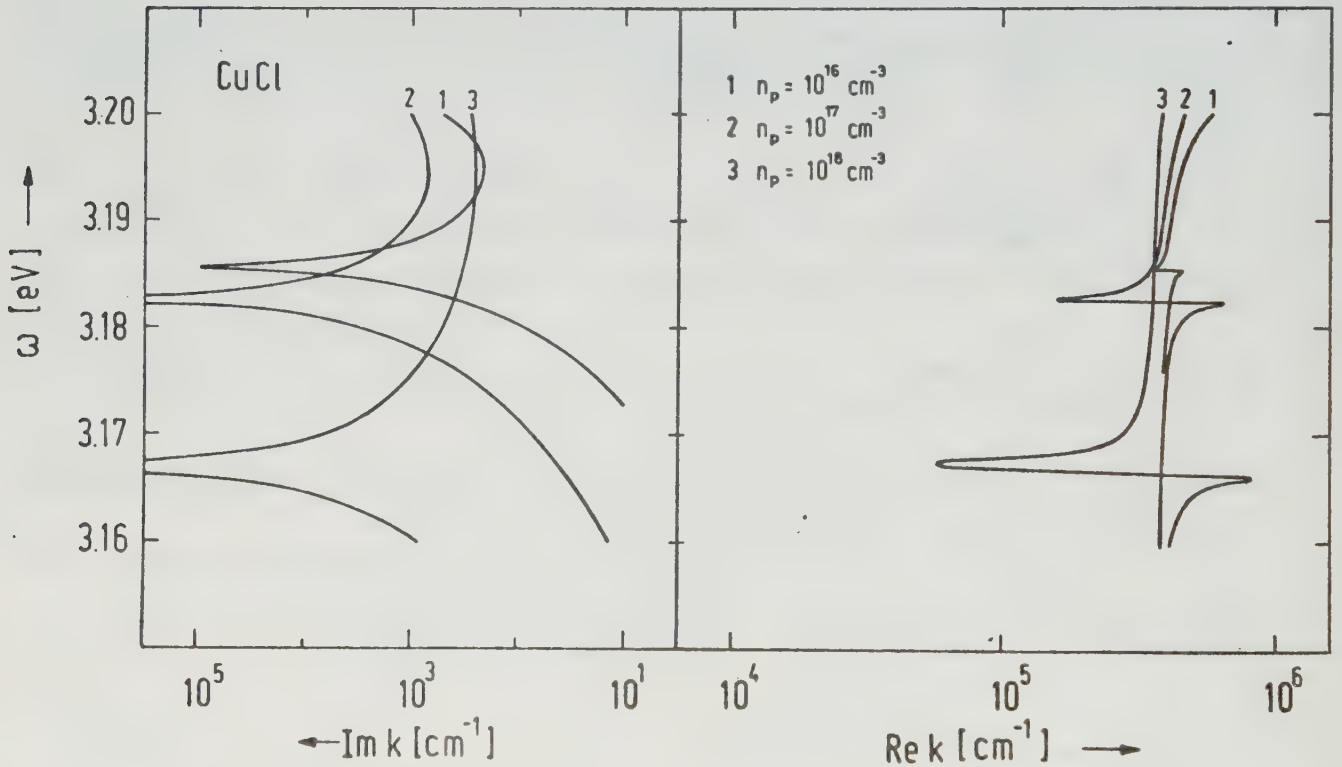
$$E_m = \omega_m + \text{Re} \Sigma_m(E_m) . \quad (4.52)$$

Damit ergibt sich folgendes Endergebnis für die Exzitonen-Selbstenergie :

$$\Sigma_X(\omega) = \frac{n_p |\tilde{M}_0|^2}{2\omega - E_m + i\Gamma_m} \left[1 - \frac{2i}{q} + \frac{i(E_m - 2\omega)}{\Gamma_m q^2} \right] . \quad (4.53)$$

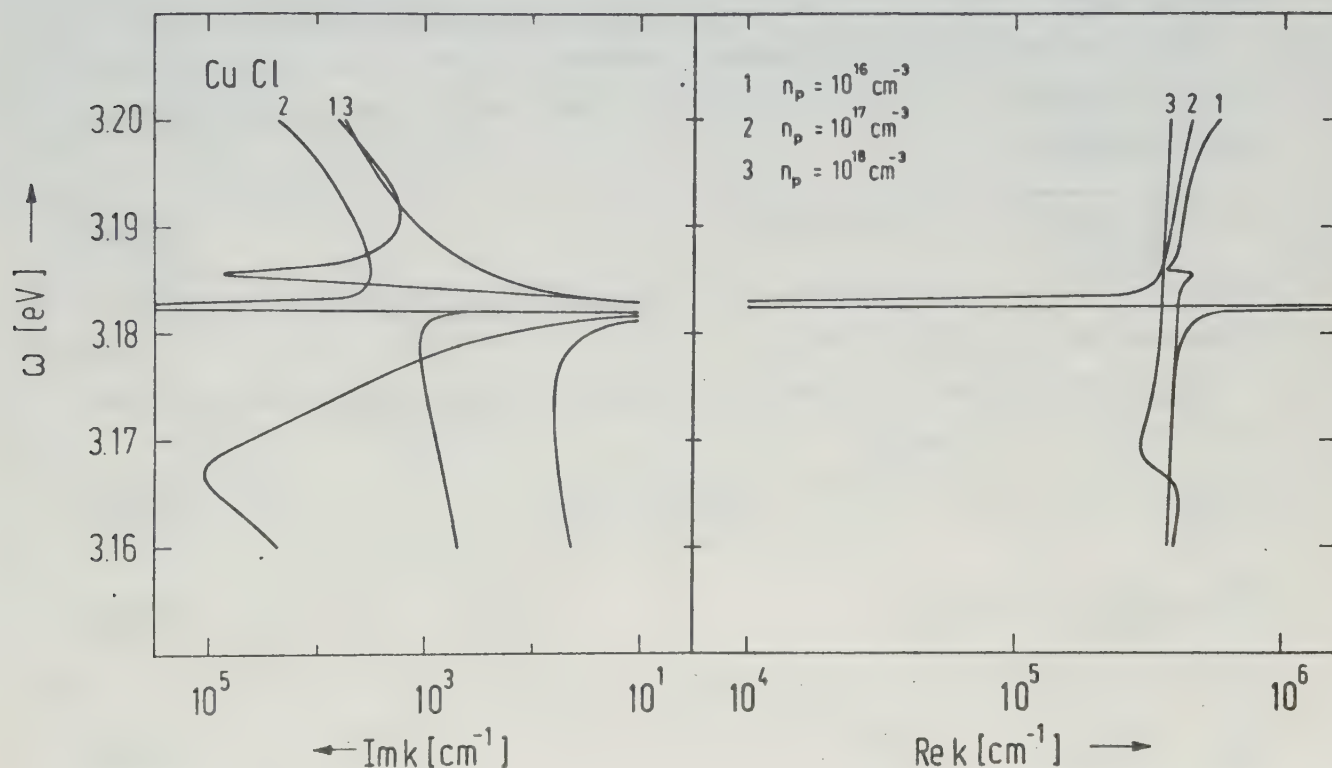
Für große q (schwache Kopplung) geht (4.53) in unser altes Ergebnis (4.20) über, hingegen ergibt sich für kleine q (starke Kopplung) eine asymmetrische Linienform (Fano-Effekt). Diese Asymmetrie der Linienform bzw. von $|M_E|^2$ (siehe (4.49)) beruht auf der Tatsache, daß die Zustände ψ_0 und ψ_E auf den beiden Seiten der Biexzitonresonanz mit entgegengesetzten Phasen interferieren.

Figur 20 zeigt das Polaritonenspektrum von CuCl, wie es sich aus (4.19), (4.23) und (4.53) unter Verwendung der nachstehenden Materialparameter ergibt : $\tilde{\epsilon}_\infty = 5$, $\omega_x = 3.2027$ eV, $\Delta_{LT} = 5.5$ meV, $E_m = 6.372$ eV, $\Gamma_m = 0.5$ meV und $|\tilde{M}_0|^2 = 1.4 \cdot 10^{-21}$ eV²cm³. Der Fanoparameter q ist hierbei gleich unendlich gesetzt.



Figur 20. Polaritonendispersion von CuCl im Spektralbereich um $E_m/2$ für verschiedene Polaritonendichten und einen Fanoparameter $q \rightarrow \infty$.

Wie man sieht, bildet sich unterhalb des Exzitonenniveaus eine neue Resonanz aus, die mit wachsender Polaritonendichte ausgeprägter wird und zu kleineren Energien schiebt. In Figur 21 sind die entsprechenden Kurven für den Wert $q=15$ des Fanoparameters dargestellt. Man erkennt deutlich ihre starke Asymmetrie. Für $q\Gamma_m=E_m-2\omega$ verschwindet nun jeweils der Imaginärteil der Wellenzahl ($q=-\epsilon$ in (4.49)). Bei der Kurve 2 fällt dieser Punkt nahezu mit der Zwei-Photonen-Resonanz zusammen, so daß sich insgesamt eine starke Variation von $\text{Im}k(\omega)$ ergibt. Entsprechend erhält man eine sehr große dispersive Änderung in $\text{Re}k(\omega)$.



Figur 21. Polaritonendispersion von CuCl im Spektralbereich um $E_m/2$ für verschiedene Polaritonendichten und einen Fanoparameter $q=15$.

4.3 Zwei-Photonen-Absorption und Zwei-Photonen-Ramanstreuung

Zum Vergleich unserer Theorie mit experimentellen Daten wollen wir zunächst den Zusammenhang zwischen der Polaritondichte n_p und der Lichtintensität I_p herstellen. Für monochromatisches Licht der Frequenz ω gilt

$$I_p = v n_p \omega, \quad (4.54)$$

wobei

$$\bar{W} = n_p \omega \quad (4.55)$$

die mittlere Energiedichte des elektromagnetischen Feldes im Medium und v die sog. Energietransportgeschwindigkeit ist.

Für die weiteren Rechnungen nehmen wir an, daß die relative lokale Änderung der über n_p von I_p und damit vom Ort abhängenden Wellenzahl

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon(\omega)} = \frac{\omega}{c} (n + i\alpha) \quad (4.56)$$

klein ist, was der üblichen Enveloppen-Approximation der nichtlinearen Optik entspricht.

Die Energietransportgeschwindigkeit v bestimmen wir aus der Kontinuitätsgleichung ⁷⁰

$$\int d\vec{r} \vec{S} + \frac{1}{4\pi} \int dV (\vec{E} \dot{\vec{D}} + \vec{H} \dot{\vec{H}}) = 0. \quad (4.57)$$

$$\vec{S} = \frac{c}{4\pi} (\vec{E} \times \vec{H}) \quad (4.58)$$

ist hierbei der Poyntingvektor und

$$\vec{D} = \epsilon_\infty \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (4.59)$$

die dielektrische Verschiebung.

Für den Zusammenhang zwischen der Polarisation $\vec{P}$ und dem elektrischen Feld $\vec{E}$ gilt gemäß (4.23)

$$\ddot{\vec{P}} + E_x^2 \vec{P} + \Gamma_x \dot{\vec{P}} = \frac{\tilde{\omega}_0^2}{4\pi} \vec{E}. \quad (4.60)$$

Damit ergibt sich für den zweiten Term von (4.57)

$$\frac{1}{4\pi} \int dV (\vec{E} \dot{\vec{D}} + \vec{H} \dot{\vec{H}}) = \int dV \left(\frac{d}{dt} W + \frac{4\pi\Gamma_x}{\omega_0^2} \dot{\vec{P}}^2 \right). \quad (4.61)$$

$$W = \frac{\tilde{\epsilon}_\infty \vec{E}^2 + \vec{H}^2}{8\pi} + \frac{2\pi}{\omega_0^2} (\dot{\vec{P}}^2 + E_x^2 \vec{P}^2) \quad (4.62)$$

ist hierbei die Energiedichte des elektromagnetischen Feldes im Medium und $4\pi\Gamma_x \dot{\vec{P}}^2 / \omega_0^2$ die Rate, mit der Energie dissipiert wird.

Für die weiteren Rechnungen nehmen wir an, daß sich die Lichtwelle in z-Richtung ausbreitet. Durch zeitliche Mittelung der reellen Anteile von (4.58) und (4.62) erhalten wir

$$\bar{S}_3 = I_P = \frac{cn}{8\pi} |E_1|^2 \quad (4.63)$$

und

$$\bar{W} = \frac{n^2 |E_1|^2}{8\pi} \left(1 + \frac{\alpha c}{n\Gamma_x} \right), \quad (4.64)$$

woraus unmittelbar

$$v = \frac{\bar{S}_3}{\bar{W}} = \frac{c}{n + \frac{\alpha c}{\Gamma_x}} \quad (4.65)$$

folgt.

$$\alpha = 2 \operatorname{Im} k = 2 \frac{\omega}{c} \chi \quad (4.66)$$

ist hierbei der Absorptionskoeffizient.

Im Grenzfall verschwindender Dissipation gilt

$$W \rightarrow \frac{n^2 |E_1|^2}{8\pi} \left(1 + \frac{\omega}{n} \frac{dn}{d\omega} \right), \quad (4.67)$$

womit sich v auf den bekannten Ausdruck für die Gruppengeschwindigkeit reduziert :

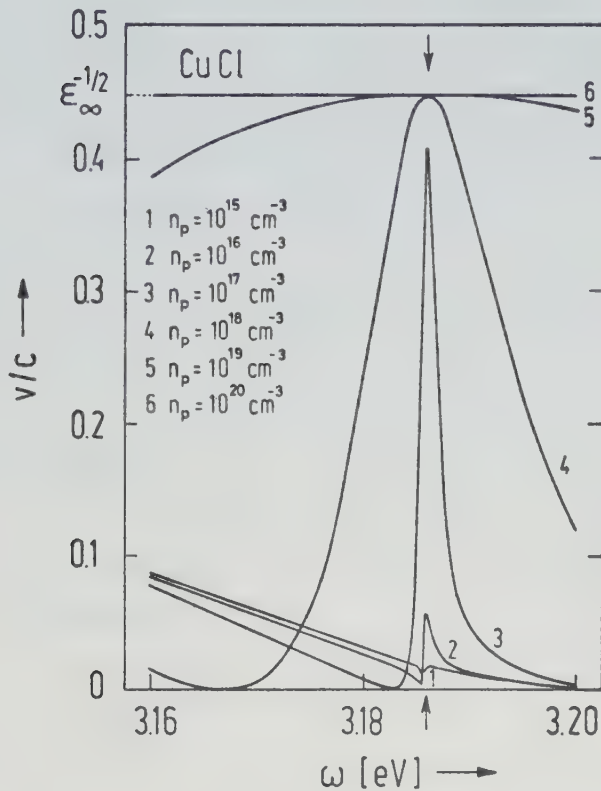
$$v \rightarrow \frac{c}{\frac{d}{d\omega}(n\omega)} = \frac{d\omega}{dk}. \quad (4.68)$$

Für die Ortsabhängigkeit der Intensität ergibt sich aus der differentiellen Form der über eine Periode gemittelten Kontinuitätsgleichung die bekannte (nun jedoch nichtlineare) Beziehung

$$\frac{dI_P}{dz} = -\alpha I_P. \quad (4.69)$$

Für $\alpha = \alpha^{(n)} + \alpha^{(s)} I_P$ reduziert sich (4.69) auf die Riccatische Differentialgleichung.

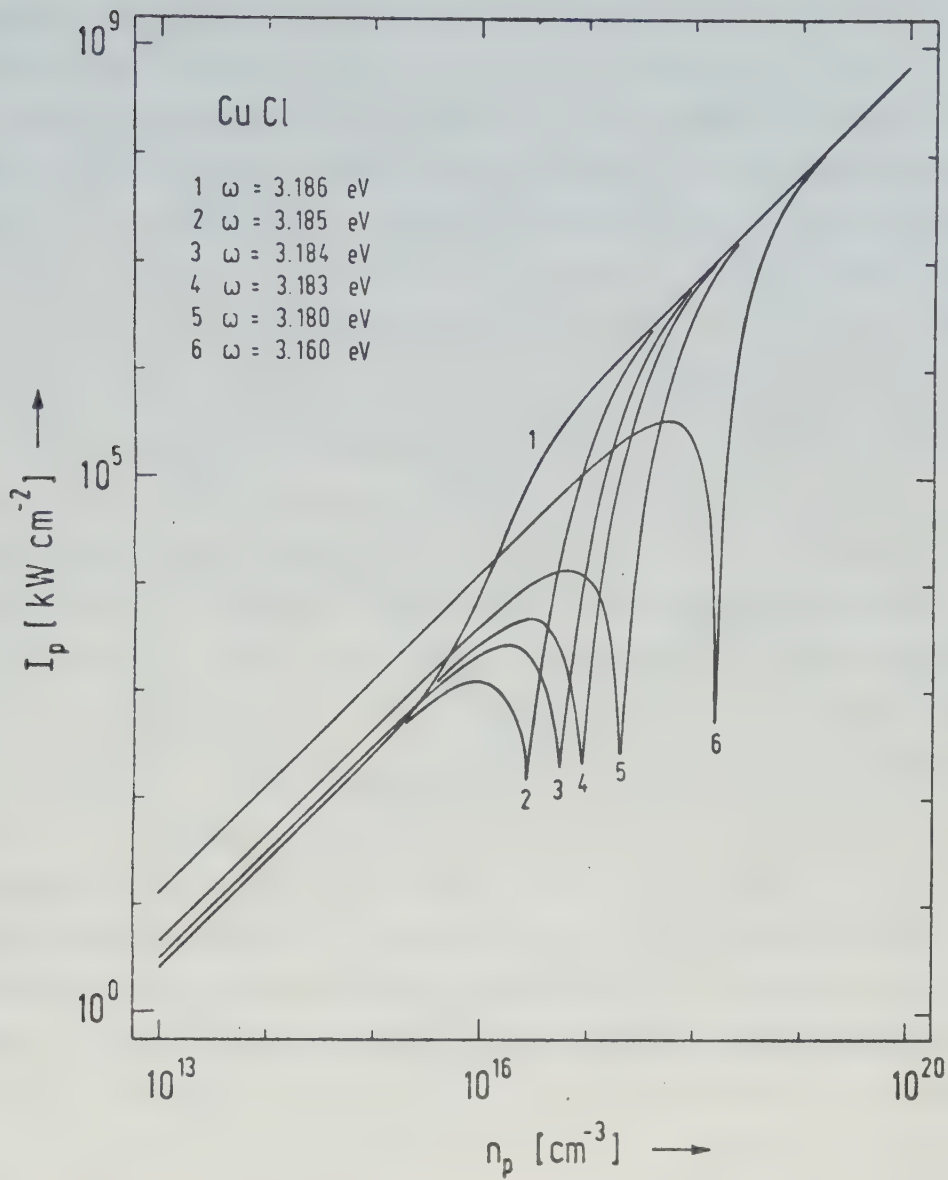
Figur 22 zeigt den Verlauf der Energietransportgeschwindigkeit (4.65) für CuCl.



Figur 22. Energietransportgeschwindigkeit von CuCl im Spektralbereich um $E_m/2$ für verschiedene Polaritonendichten.

Erwartungsgemäß weist v zwei Minima bei der Ein-Photonen- und bei der Zwei-Photonen-Resonanz auf. Mit wachsender Polaritonendichte wandern diese auseinander, weshalb der Kristall im Zwischenbereich transparent wird.

Das nichtmonotone Verhalten von v im Spektralbereich unterhalb von $E_m/2$ führt zu einem nichtlinearen lokalen Zusammenhang zwischen der Polaritonendichte und der Lichtintensität, wie in Figur 23 zu sehen ist. Ein ähnlicher Zusammenhang wurde in Ref. 71 bei der Untersuchung der auf der Biexzitonenerzeugung beruhenden optischen Bistabilität gefunden.

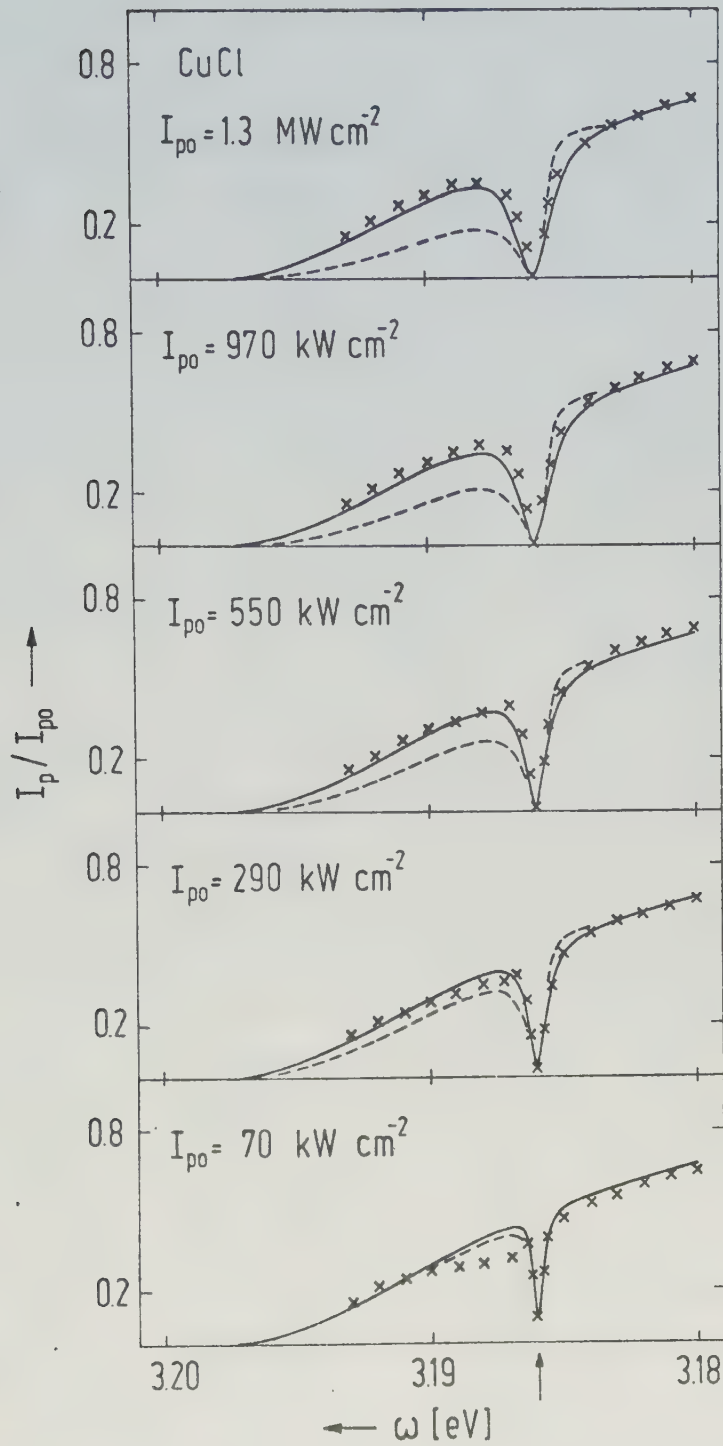


Figur 23. Lokaler Zusammenhang zwischen der Polaritondichte und der Lichtintensität in CuCl für verschiedene Frequenzen unterhalb von $E_m/2$.

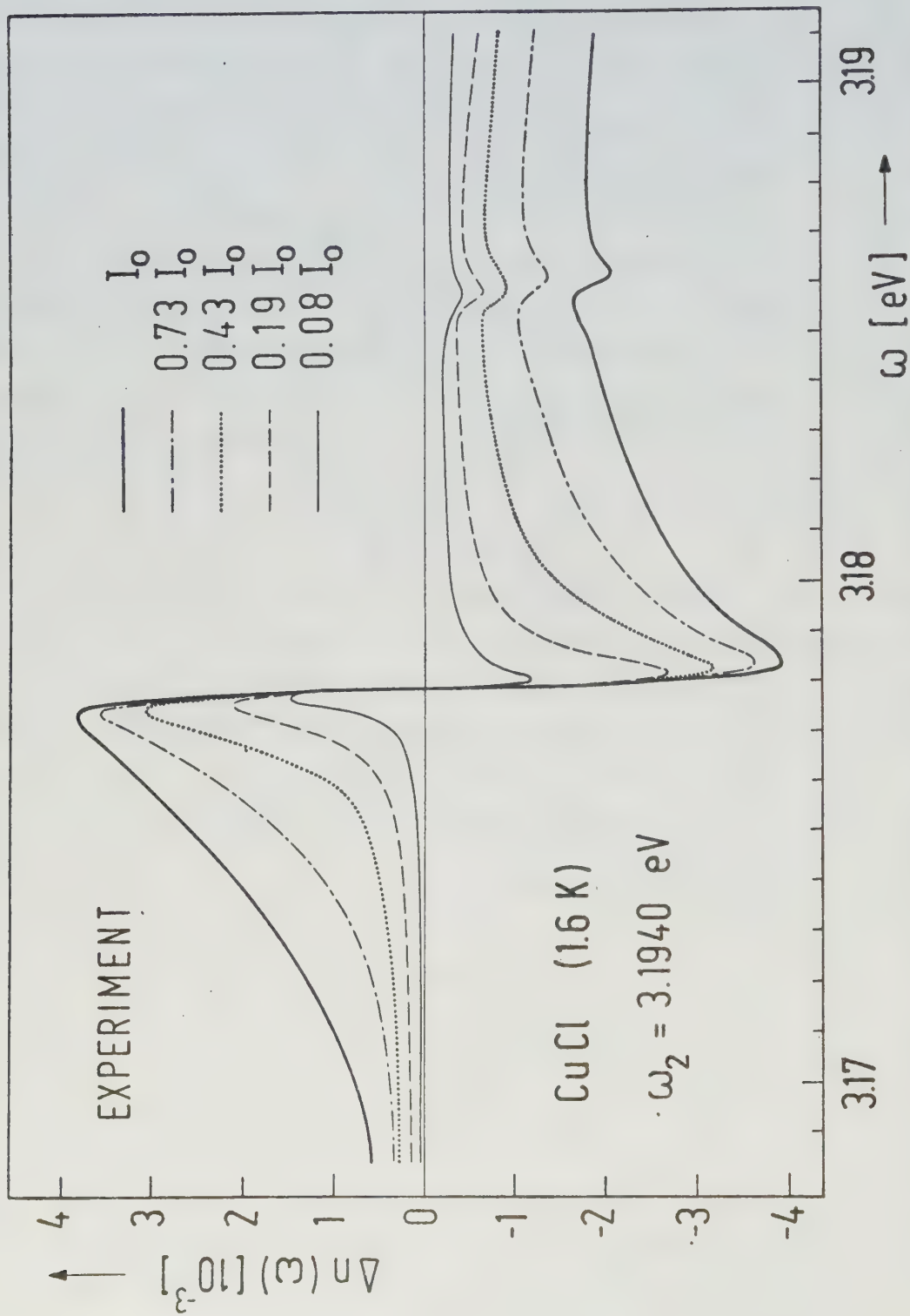
Durch Integration der Differentialgleichung (4.69) können wir nun die durch einen Kristall transmittierte Intensität bestimmen. Wenn wir die Reflexion an den Grenzflächen vernachlässigen, ist $I_p(z=0)=I_{p0}$ mit der einfallenden und $I_p(z=d)=I_p$ mit der transmittierten Intensität identisch.

Figur 24 zeigt einige Transmissionsspektren, wie sie sich aus (4.69) für einen CuCl-Kristall der Dicke $d=37 \mu\text{m}$ ergeben. Die Kreuze sind experimentelle Daten von Masumoto und Shionoya⁷². Die beste Übereinstimmung von Theorie und Experiment wurde für $\Gamma_m=0.2 \text{ meV}$ und $|\tilde{M}_0|^2=1.4 \cdot 10^{-22} \text{ eV}^2\text{cm}^3$ unter Berücksichtigung einer intrinsischen Exzitonendämpfung von $\gamma_x=0.03 \text{ meV}$ erzielt. Auffallend ist, daß die bei $E_m/2$ liegenden Absorptionsdips mit wachsender Intensität verbreitern. Diese Verbreiterung rührt alleine von der Nichtlinearität her und nicht etwa von einer intensitätsabhängigen Biexzitonenebensdauer, wie in Ref. 72 vermutet wurde. Die in Figur 24 gestrichelt gezeichneten Linien wurden mit einem Fanoparameter $q=15$ berechnet. Wie man sieht, ergibt sich für diesen Wert eine Verstärkung der natürlichen, auf der linearen Absorption beruhenden, Asymmetrie der Transmissionsspektren, die Übereinstimmung von Theorie und Experiment ist nicht mehr so gut. Daraus kann man schließen, daß q für CuCl größer als 15 sein muß.

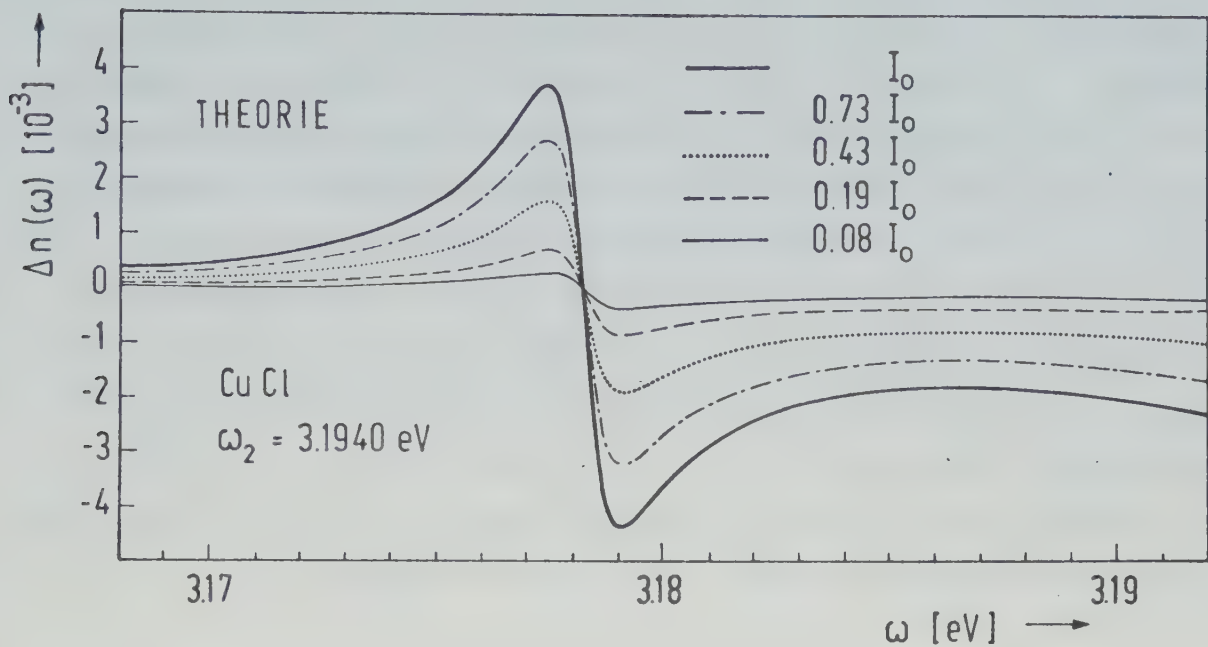
Bisher haben wir nur die Selbstrenormierung eines starken Laserstrahls betrachtet. Natürlich können Biexzitoneneben auch in einem Zweistrahl-Experiment mit Pump- und Teststrahl erzeugt werden. Entsprechende, mit verschiedenen Polarisierungen der beiden Laserstrahlen durchgeführte, Experimente ermöglichen eine Bestimmung der Symmetrie des Biexzitonenebens. Neuere Experimente von Nagasawa et al.^{73,74} liefern darüber hinaus erstmals Daten für die intensitätsabhängige Änderung des Brechungsindex im Bereich der Zwei-Photonen-Resonanz. Die für CuCl gewonnenen Ergebnisse sind in Figur 25 dargestellt. Die Frequenz des Pumpstrahls beträgt $\omega_2=3.194 \text{ eV}$. Wie man sieht, ergeben sich im Bereich der Zwei-Photonen-Resonanz $\omega=E_m-\omega_2$ starke dispersive Änderungen, die mit wachsender Anregungsintensität ausgeprägter werden. Bei $\omega=E_m/2$ ist zusätzlich noch eine leichte Selbstrenormierung des Teststrahls zu beobachten. Die experimentellen Daten stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen unserer Theorie, die in Figur 26 dargestellt sind. Bei der Berechnung dieser Spektren wurde der Effekt der Selbstrenormierung des Teststrahls der Einfachheit wegen vernachlässigt.



Figur 24. Transmissionsspektren von CuCl für verschiedene Anregungsintensitäten I_{po} . Die Kreuze sind experimentelle Daten aus Ref. 72.



Figur 25. Änderung des Brechungsindexes von CuCl im Bereich der Zwei-Photonen-Resonanz für verschiedene Anregungsintensitäten.

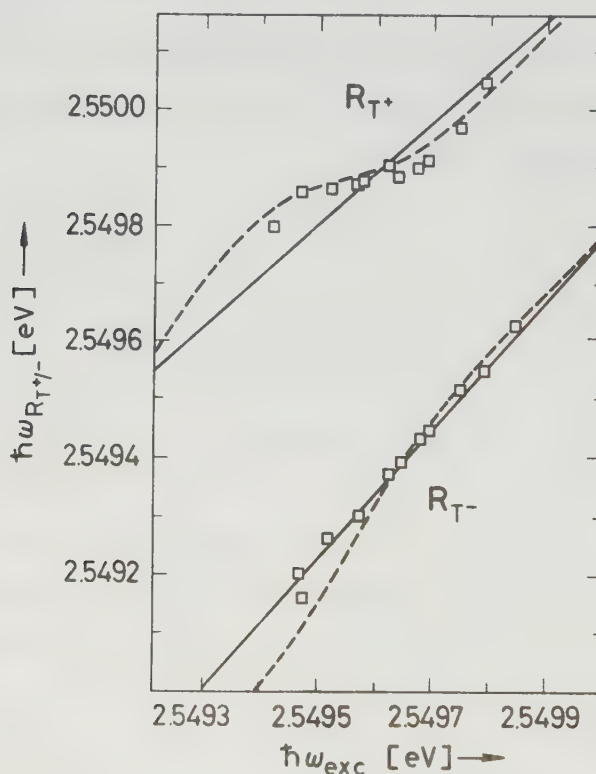


Figur 26. Änderung des Brechungsindex von CuCl im Bereich der Zwei-Photonen-Resonanz für verschiedene Anregungsintensitäten.

Die dispersiven Änderungen des Polaritonenspektrums spiegeln sich direkt in der energetischen Position der Ramanlinien bei der Zwei-Photonen-(oder Hyper-)Ramanstreuung (TPRS) wider. Je nach Streugeometrie und Lichtintensität beobachtet man hier eine mehr oder weniger starke Anomalie im Bereich der Zwei-Photonen-Resonanz ⁷⁵⁻⁷⁷.

Bei der TPRS regen zwei einfallende, im Kristall als photonartige Polaritonen des unteren Astes propagierende, Laserphotonen virtuell ein Biexziton an, das anschließend wieder in ein photonartiges Polariton des unteren Astes, welches als Ramanphoton detektiert wird, und eine andere Elementaranregung zerfällt. Je nach der Streugeometrie kann diese letztere Anregung ein longitudinales Exziton (R_L -Linie), ein exzitonartiges Polariton (R_T -Linie bei 90° - und Rückwärtsstreuung), ein photonartiges Polariton des unteren Astes ($R_{T\pm}$ -Linien bei Vorwärtsstreuung) oder ein Polariton des oberen Astes sein.

Figur 27 zeigt einige von Klingshirn und Mitarbeitern an CdS gewonnene Ergebnisse⁷⁷. Aufgetragen ist die Position der Ramanlinien R_{T+} und R_{T-} gegen die Frequenz der einfallenden Photonen. Der Einfallswinkel betrug 12° . Die durchgezogenen Linien sind theoretische Werte, wie sie sich bei Vernachlässigung von Renormierungseffekten unter Verwendung folgender Materialparameter ergeben: $\tilde{\epsilon}_\infty=8$, $\omega_X=2.5523$ eV, $\Delta_{LT}=2$ meV und $M=0.9 m_0$. Die gestrichelt gezeichneten Linien stellen die theoretischen Ergebnisse bei Berücksichtigung der Renormierung des Polaritonenspektrums dar. Die verwendeten Biexzitonenparameter sind $E_m=5.0992$ eV, $\Gamma_m=0.85$ meV und $|\tilde{M}_0|^2=10^{-21}$ eV²cm³. Die mittlere Polaritonendichte im Kristall betrug $n_p=10^{14}$ cm⁻³. Ein systematischer Vergleich unserer Theorie mit experimentellen Daten zur TPRS an CuCl ist in Ref. 59 zu finden.



Figur 27. Energetische Position der Ramanlinien R_{T+} und R_{T-} von CdS in Abhängigkeit von der Anregungsenergie. Die durchgezogenen Linien wurden ohne Renormierungseffekte berechnet.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß zwischen der in diesem Kapitel vorgestellten Vielteilchentheorie der auf der Biexzitonenenerzeugung beruhenden optischen Nichtlinearität und den entsprechenden experimentellen Befunden eine generell gute Übereinstimmung besteht. Die Formulierung einer allgemeinen Vielteilchentheorie der optischen Nichtlinearitäten ist jedoch weiterhin eines der großen, ungelösten Probleme.

5. Einfluß freier Ladungsträger : die optische dielektrische Funktion des Elektron-Loch-Plasmas

5.1 (Nichtgleichgewichts-)Eigenschaften des Elektron-Loch-Plasmas in direkten Halbleitern

Mit wachsender Zahl der angeregten Ladungsträger gewinnt die Abschirmung der Coulombwechselwirkung immer mehr an Bedeutung, bis schließlich bei einer bestimmten Ladungsträgerdichte, der sog. Mott-Dichte, keine gebundenen Zustände mehr existieren. Das oberhalb der Mott-Dichte vorliegende Kollektiv von stark korrelierten Elektronen und Löchern bezeichnet man in Analogie zu einem ionisierten Gas als Elektron-Loch-Plasma (EHP).

Wir wollen in diesem Abschnitt kurz auf die wichtigsten experimentellen und theoretischen Befunde zu den (Nichtgleichgewichts-)Eigenschaften des EHP in direkten Halbleitern eingehen ⁷⁸⁻⁸⁴. Eine Diskussion des Mott-Übergangs und damit des Regimes mittlerer Ladungsträgerdichten ist im Zusammenhang mit der Berechnung der Paar-Greenfunktion im nächsten Abschnitt zu finden.

Soweit nichts anderes erwähnt wird, wollen wir uns im folgenden auf die Betrachtung quasistationär angeregter Elektron-Loch-Plasmen beschränken. In diesem Fall können wir die Plasmadichte und -temperatur als zeitunabhängige thermodynamische Variablen ansehen.

Die stationäre effektive Plasmatemperatur hängt primär von der Badtemperatur und der Anregungsenergie ω_{exc} ab. Auf die Frage, wovon die Plasmadichte abhängt, wollen wir erst später eingehen.

In der Regel werden die Elektron-Loch-Paare mit einer Überschußenergie $\Delta E = \omega_{exc} - E$ erzeugt, wobei E die mittlere Energie pro Paar ist. Diese Überschußenergie wird einerseits im Ladungsträgersystem umverteilt, was letztendlich zur Thermalisierung des Plasmas führt, andererseits wird sie durch inelastische Streuung mit Phononen abgebaut. Die verschiedenen Streuzeiten hängen dabei entscheidend von der Ladungsträgerdichte ab. So werden die Ladungsträger-Ladungsträger-Streuzeiten mit wachsen-

der Dichte kleiner, während z.B. die Streuzeiten für die bei Überschußenergien $\Delta E > \omega_L$ sehr effiziente Ladungsträger-LO-Phonon-Streuung mit wachsender Dichte zunehmen (Abschirmung der Fröhlich-Wechselwirkung⁸⁵). Da die Streuzeiten für die Streuung mit akustischen Phononen typischerweise von der Größenordnung der Rekombinationslebensdauer sind, ist die Thermalisierung des Plasmas mit dem Bad/Gitter immer unvollständig, die stationäre effektive Plasmatemperatur ist immer größer als die Gittertemperatur. Niedrige Plasmatemperaturen lassen sich nur bei resonanter Anregung ($\Delta E \approx 0$) erzeugen.

Die statistische Beschreibung des Elektron-Loch-Plasmas erfolgt üblicherweise im Rahmen einer globalen Quasigleichgewichtstheorie, bei der die Temperatur und die Dichte des Plasmas als homogene äußere Zustandsvariablen betrachtet werden. Im Hinblick auf die Tatsache, daß sich unter quasistationären Anregungsbedingungen eine stationäre effektive Plasmatemperatur definieren läßt, erscheint dieses Vorgehen sicherlich gerechtfertigt. Zwei wesentliche Gesichtspunkte werden dabei jedoch völlig außer acht gelassen. Zum einen stellt sich die Frage, ob sich von der Quasigleichgewichtstheorie vorhergesagte thermodynamische Instabilitäten während der kurzen Lebensdauer der Anregungen überhaupt ausbilden können, zweitens ist ein globales Quasigleichgewicht, d.h. eine räumlich homogene Anregung des Plasmas, experimentell nur schwer zu realisieren. Bevor wir auf diese beiden Punkte eingehen, wollen wir kurz die Ergebnisse der homogenen Quasigleichgewichtstheorie zusammenfassen.

Zur Berechnung der Grundzustandsenergie des Plasmas bieten sich üblicherweise zwei Methoden an. Zum einen kann die Berechnung von Austausch- und Korrelationsenergie über die bekannte Formel

$$E_{xc} = \int_0^{\infty} \frac{d\lambda}{\lambda} E_{int}(\lambda) \quad (5.1)$$

erfolgen, zum anderen über

$$E_{xc} = \frac{1}{n} \int_0^n dn' \mu_{xc}(n') \quad , \quad (5.2)$$

wobei μ_{xc} der Austausch- und Korrelationsanteil des chemischen Potentials

$$\mu = \mu_e + \mu_h \quad (5.3)$$

und n die Paardichte ist. Während (5.1) die Kenntnis des statischen Strukturfaktors und damit der longitudinalen dielektrischen Funktion voraussetzt, ist zur Auswertung von (5.2) die Kenntnis der renormierten Paarenergien notwendig. Die Problematik liegt bei beiden Methoden in der Berücksichtigung von gebundenen Zuständen und Lokalfeldkorrekturen im Bereich niedriger und mittlerer Dichte.

Zum Problem der Lokalfeldkorrekturen in mehrkomponentigen Systemen gibt es keine systematischen Untersuchungen. Wie schon früher erwähnt, ist es durchaus möglich, daß die für einkomponentige Systeme wie das homogene Elektronengas wichtigen Korrekturen gegenüber den exzitonischen Korrekturen (die im eigentlichen Sinne natürlich auch Lokalfeldkorrekturen sind) vernachlässigbar sind, was aber erst noch zu zeigen wäre.

Die eleganteste Methode zur Berücksichtigung exzitonischer Effekte ist sicherlich die BCS-Theorie. Ihre Ergebnisse interpolieren hervorragend vom exzitonischen Grenzfall bis zum Grenzfall hoher Dichte, was auf die nur in diesem Formalismus so gut gewährleistete Gleichbehandlung von Bindung und Abschirmung zurückzuführen ist. Der Nachteil der BCS-Theorie besteht darin, daß sie a priori das Vorliegen einer (bisher nicht beobachteten) anomalen Phase voraussetzt ⁸⁶⁻⁸⁸.

Die bisher veröffentlichten Arbeiten zur Grundzustandsenergie des Elektron-Loch-Plasmas unterscheiden sich einerseits hinsichtlich der die obigen Punkte betreffenden Näherungen und andererseits hinsichtlich der Berücksichtigung von Bandstruktur- und Polaroneffekten. Generell gilt, daß die Summe von Austausch- und Korrelationsenergie nahezu unabhängig von Bandstruktureffekten ist und daß das Plasma durch die Wechselwirkung mit LO-Phononen stabilisiert wird. In den mehr kovalenten Verbindungen ist letzterer Effekt vernachlässigbar.

In einer neueren Arbeit geben Vashishta und Kalia eine universelle Formel für E_{xc} an²⁹:

$$E_{xc} = - \frac{4.8316 + 5.0879 r_s}{0.0152 + 3.0426 r_s + r_s^2} E_0. \quad (5.4)$$

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n a_0^3} \right)^{1/3} \quad (5.5)$$

ist hierbei der dimensionslose mittlere Teilchenabstand.

(5.4) resultiert aus einer Verallgemeinerung der selbstkonsistenten Theorie von Singwi et al. auf zweikomponentige Systeme³⁰. Gebundene Zustände und Polaroneffekte sind hierbei nicht berücksichtigt. Außerdem ist festzuhalten, daß die von Singwi et al. verwendeten frequenzunabhängigen Lokalfeldkorrekturen eine ganze Reihe von Summenregeln verletzen, was aber der Qualität der Ergebnisse für E_{xc} keinen Abbruch tut. Ähnliche Interpolationsformeln wie (5.4) wurden für das homogene Elektronengas mit Hilfe von Monte-Carlo-Rechnungen verifiziert³¹.

Der Einfluß von LO-Phononen auf die Grundzustandsenergie des Elektron-Loch-Plasmas wurde u.a. von Zimmermann und Rösler untersucht³². Die Berechnung von E_{xc} erfolgte dabei gemäß (5.2) mit

$$\mu_{xc i} = \text{Re} \sum_i (k_F, \epsilon_i(k_F)) \quad (5.6)$$

und

$$\sum_i (k, \omega) = - \sum_{\vec{q}} V(\vec{k}-\vec{q}) \left[f_{oi}(\epsilon_i(\vec{q})) + \epsilon_{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{f_{oi}(\epsilon_i(\vec{q})) + g(-\omega')}{\omega + i\delta - \epsilon_i(\vec{q}) - \omega'} \text{Im} \epsilon_{\parallel}^{-1}(\vec{k}-\vec{q}, \omega') \right], \quad (5.7)$$

$$g(\omega) = \frac{1}{e^{\beta\omega} - 1}, \quad (5.8)$$

(siehe (2.88)). Für die longitudinale dielektrische Funktion gilt im einfachsten Fall mit (2.99) und (3.4)

$$\epsilon_{\parallel}(\vec{q}, \omega) = \epsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{(\omega + i\delta)^2 - \omega_T^2} - \frac{\omega_{pi}^2}{(\omega + i\delta)^2 + \omega_{pi}^2 - \omega_{\vec{q}}^2} \right). \quad (5.9)$$

Die Nullstellen von (5.9) liefern im langwelligen Grenzfall die bekannten gekoppelten Plasmon-LO-Phonon-Moden

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_L^2 + \omega_{pi}^2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_L^2 - \omega_{pi}^2}{2}\right)^2 + \omega_{pi}^2 (\omega_L^2 - \omega_T^2)} . \quad (5.10)$$

Die Auswertung von (5.7) mit (5.9) führt in den polaren Verbindungen zu wesentlich tieferen Werten für E_{xc} als die sog. ϵ_0 -Approximation. In dieser Näherung wird die Gitterpolarisierbarkeit durch ihren statischen Wert ersetzt und die resultierende Selbstenergie durch den Polaronshift

$$\Delta_i = -\alpha_i \omega_L = -\frac{e^2}{2\epsilon^*} \sqrt{2m_i \omega_L} \quad (5.11)$$

ergänzt.

Approximiert man die renormierten Einteilchen-Energien gemäß

$$\epsilon_i(\vec{k}) \simeq \epsilon_i(\vec{k}) + \text{Re} \sum_i(k_F, \epsilon_i(k_F)) , \quad (5.12)$$

kann man die Selbstenergiekorrekturen in einfacher Weise in Form einer dichteabhängigen Renormierung der Bandlücke

$$E_g' = E_g + \sum_i \text{Re} \sum_i(k_F, \epsilon_i(k_F)) = E_g + \frac{d}{dn} (n E_{xc}) \quad (5.13)$$

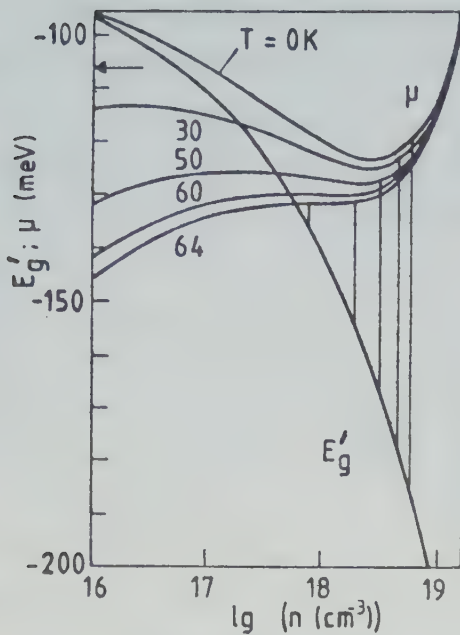
erfassen. Da (5.12) nur schwach temperaturabhängig ist, sind die Beziehungen (5.13) und

$$\mu = \mu_0 + \frac{d}{dn} (n E_{xc}) \quad (5.14)$$

näherungsweise auch bei endlichen Temperaturen gültig.

Wegen der Vernachlässigung von gebundenen Zuständen gilt in allen obigen Formeln $n=n_f$.

Einige von Zimmermann und Rösler für CdS gewonnene Ergebnisse sind in Figur 28 dargestellt. Der Pfeil in Figur 28 markiert das Exzitonenniveau ω_x , als Energienullpunkt wurde E_g gewählt. Bei Berücksichtigung der Bindung von Elektronen und Löchern würde die Kurve $\mu(T=0K)$ für $n \rightarrow 0$ in ω_x (und nicht wie hier in $E_g + \Delta_e + \Delta_h$) übergehen. Entsprechende Rechnungen wurden z.B. von Comte und Nozières durchgeführt ⁸⁸.



Figur 28. Chemisches Potential und reduzierte Bandlücke E'_g von CdS als Funktion der Dichte der freien Ladungsträger (nach Ref. 92).

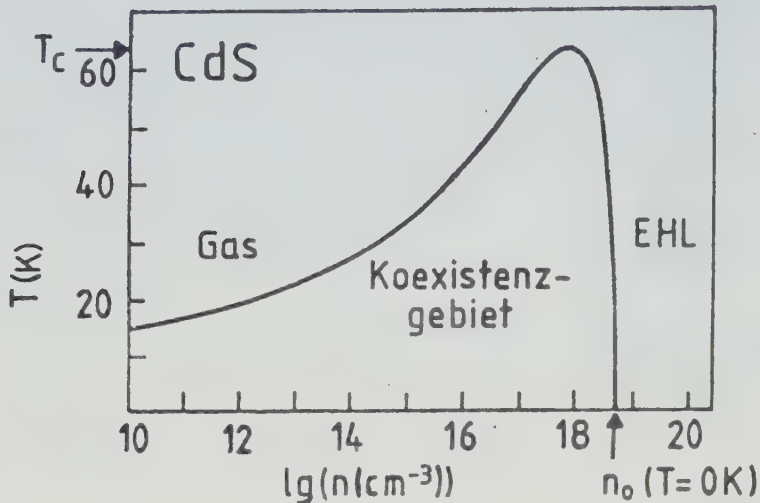
Für das Minimum der Grundzustandsenergie von CdS erhalten Zimmermann und Rösler einen Wert, der um ca. 14 meV unterhalb des Exzitonenniveaus liegt. Andere Autoren geben kleinere Werte für diese sog. Plasmabindungsenergie an. Generell gilt, daß die theoretischen Werte für die Plasmabindungsenergie immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind, da sie aus der Subtraktion zweier "großer" Zahlen resultieren.

Wie Figur 28 zeigt, existiert unterhalb einer kritischen Temperatur $T_C=64$ K ein Bereich negativer Kompressibilität, was auf eine Instabilität des Systems gegenüber einer Phasentrennung in eine Gasphase und eine Phase hoher Dichte, die sog. Elektron-Loch-Flüssigkeit (EHL), hinweist. In Analogie zum Gas-Flüssigkeits-Übergang bei Wasser bezeichnet man diesen Phasenübergang 1. Ordnung als Elektron-Loch-Tröpfchen-Kondensation. Das entsprechende Phasendiagramm kann man z.B. mit Hilfe der Maxwell-Konstruktion

$$\oint \mu dn = 0 \quad (5.15)$$

bestimmen.

Im Rahmen der oben geschilderten Näherungen erhalten Zimmermann und Rösler nachstehenden Verlauf des Phasendiagramms von CdS :



Figur 29. Theoretisches Phasendiagramm des EHP in CdS (nach Ref. 92).

In einer verbesserten Rechnung müßte man die Niederdichte-seite des Koexistenzgebietes auf die entsprechende Exzitondichte korrigieren. Außerdem ist die Möglichkeit der Bildung von Biexzitonen in Betracht zu ziehen. In sog. erweiterten Phasendiagrammen werden neben dem Koexistenzgebiet auch diejenigen Gebiete angegeben, in denen vorwiegend Biexzitonen, Exzitonen oder ungebundene Elektron-Loch-Paare vorliegen. Die Abgrenzung dieser Gebiete voneinander erfolgt durch Linien konstanten Ionisationsgrades ³.

Bisher haben wir unsere Diskussion der thermodynamischen Eigenschaften des EHP mehr oder weniger an die theoretischen Ergebnisse für CdS angelehnt, die obigen Aussagen gelten jedoch auch für die meisten anderen Halbleiter. Einige Autoren geben universelle Skalenregeln für Phasendiagramme an, die sich zum Teil mit (5.4) verifizieren lassen.

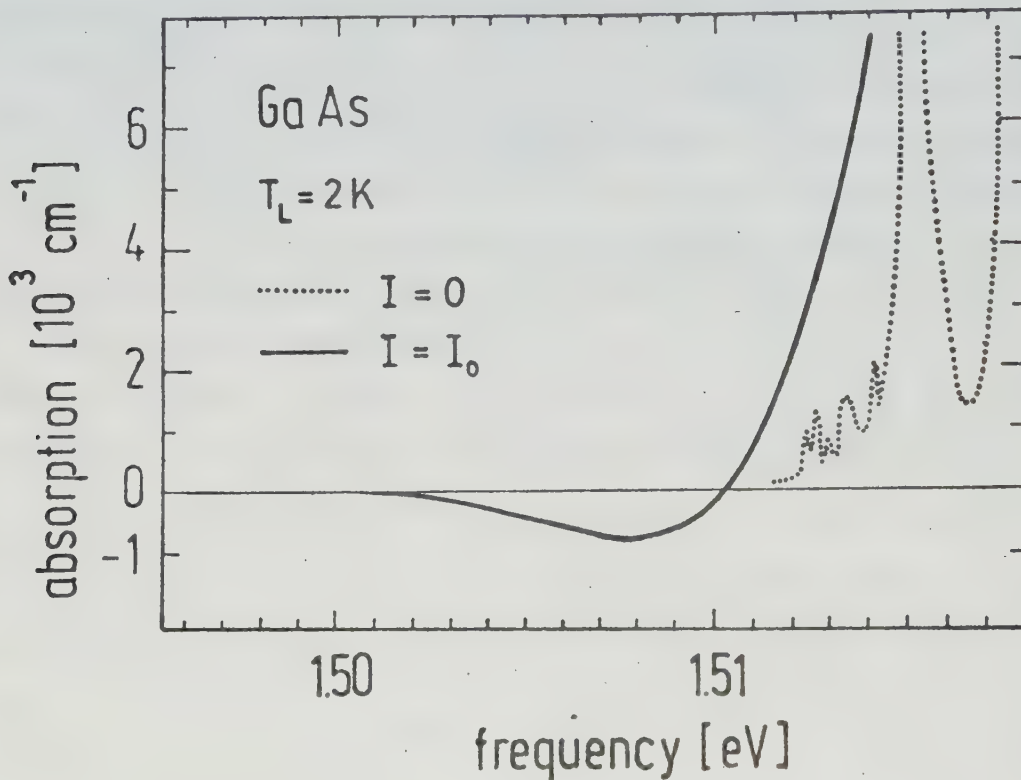
Die Frage, die sich nun stellt, ist, ob sich die von der Quasigleichgewichtstheorie vorhergesagten Instabilitäten während der Lebensdauer der Anregungen überhaupt ausbilden können. Aufschluß darüber geben verschiedene Experimente und Nichtgleichgewichtstheorien, die alle den Schluß zulassen, daß sich in den direkten Halbleitern auf Grund der sehr kurzen Lebensdauern kein wohldefiniertes Koexistenzgebiet ausbildet. Der Nichtgleichgewichtsphasenübergang ist in diesen Materialien mehr oder weniger kontinuierlich⁷⁸. Im Gegensatz dazu findet in den indirekten Halbleitern wie Ge und Si auf Grund der typischerweise um einen Faktor 10^3 größeren Lebensdauern eine vollständige Phasentrennung statt. Hier wurden Tröpfchen von mehreren Mikrometern Durchmesser nachgewiesen^{13, 15}.

Die experimentellen Aussagen zu den Eigenschaften des EHP in direkten Halbleitern resultieren fast ausschließlich aus Messungen der optischen dielektrischen Funktion (wozu sich verschiedene Methoden anbieten), neuerdings auch aus der Analyse von Ramanspektren^{6, 9, 84}.

Die Bandauffüllung/Inversion führt in den direkten Halbleitern zu optischen Verstärkungsfaktoren (Gain) von bis zu 10^4 cm^{-1} . Aus der Analyse der Gainspektren erhält man Aussagen über die Größe des chemischen Potentials μ . Näherungsweise läßt sich auch die reduzierte Bandlücke E_g' bestimmen. Das Ablesen von E_g' aus experimentellen Spektren gestaltet sich insofern schwierig, als daß immer echte oder vorgetäuschte Zustandsdichteausläufer vorliegen.

Stellvertretend für alle direkten Halbleiter wollen wir hier das in Figur 30 gezeigte Gainspektrum von GaAs diskutieren⁸¹. Die gepunktete Kurve zeigt den Verlauf der Absorption bei fehlender Anregung. Man erkennt deutlich das ls-Exziton. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung von unter Hochanregungsbedingungen gemessenen Absorptionswerten dar. Für μ (Übergang von optischer Verstärkung zu Absorption) läßt sich ein Wert von 1.5103 eV ablesen, E_g' liegt etwa 9.5 meV tiefer. Das der Anpassung zugrunde liegende phänomenologische Modell nimmt eine Rekombination unter Verletzung der Impuls-Auswahlregel an, was

eigentlich nur für hochdotierte Halbleiter gerechtfertigt ist. Es wurde zuerst von Göbel vorgeschlagen⁹³. Wie von uns durchgeführte aufwendige Vielteilchenrechnungen zeigen, ist es in der Tat so, daß Korrelationseffekte gewissermaßen zur Aufhebung der Impuls-Auswahlregel führen. Diese Aussage bezieht sich einzig und alleine auf den Bereich der optischen Verstärkung, oberhalb von μ versagt das phänomenologische Modell.



Figur 30. Experimentelle Absorptionsspektren von GaAs bei fehlender Anregung und bei Hochanregung (nach Ref. 81).

Die quantitative Analyse von Gain- und Lumineszenzspektren von GaAs führte schon vor längerer Zeit zu folgendem Resultat : die Plasmadichte wächst linear mit der effektiven Plasmatemperatur, außerdem ist sie nahezu unabhängig von der Anregungsintensität^{80,94}. Letzterer Punkt könnte mit dem Vorliegen einer

EHL erklärt werden, das Anwachsen der Dichte mit der Temperatur spricht jedoch dagegen. Außerdem ist die kritische Temperatur T_C in GaAs sehr klein, weshalb es unklar ist, ob die Messungen überhaupt in den Bereich des Koexistenzgebietes vorgedrungen sind.

Ähnliche Beobachtungen wie für GaAs wurden auch für andere direkte Halbleiter und für Si bei Temperaturen oberhalb von T_C berichtet^{84,95}. In allen Fällen läßt sich die starke Korrelation von Plasmadichte und -temperatur auf die räumliche Expansion des Plasmas zurückführen^{96,97}.

Wie schon früher erwähnt, ist eine homogene Anregung des Plasmas nur schwer zu realisieren und in der Regel nicht gewährleistet. Vielmehr besitzt die Generationsrate typischerweise einen lokalen Charakter. Der innere Druck des Nichtgleichgewichts-Plasmas sorgt dafür, daß dieses sehr effizient aus der Anregungszone hinausdriftet. Da die Lebensdauer der Ladungsträger kürzer ist als die Zeit, die zur Einstellung eines räumlichen Gleichgewichts benötigt wird, resultiert die stationäre Dichteverteilung aus dem dynamischen Zusammenspiel von Generation, Rekombination und Expansion. Auf eine Erhöhung der Intensität reagiert das Plasma mit einer verstärkten Expansion, was die schwache Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von der Generationsrate erklärt.

Solange die experimentellen Bedingungen nicht wohldefiniert sind, d.h. keine homogene Anregung vorliegt, sollte man bei der quantitativen Analyse von optischen Spektren sicher Vorsicht walten lassen⁹⁸. Eine homogene Anregung läßt sich z.B. durch kleine Probendimensionen, Anregung in Bereichen niedriger Absorption (Zwei-Photonen-Absorption), Verzicht auf das Fokussieren des Pumplaserstrahls und Verwendung von Kristallen mit Heterobarrieren erzielen.

Nach dieser kurzen Zusammenstellung einiger Eigenschaften des Elektron-Loch-Plasmas wollen wir im letzten Abschnitt der Frage nachgehen, wie sich der Übergang vom Grenzfall niedriger Dichte in den Grenzfall hoher Dichte in der optischen dielektrischen Funktion eines direkten Halbleiters vollzieht. Speziell für die Interpretation der bisher beobachteten optischen Bistabilität¹¹ ist diese Frage von außerordentlicher Bedeutung.

5.2 Lösung der Bethe-Salpeter-Gleichung für die Interband-Polarisationsfunktion

Der natürliche Ausgangspunkt zur Entwicklung einer globalen Beschreibung der optischen dielektrischen Funktion im gesamten Dichte- und Temperaturbereich ist die Bewegungsgleichung für die Paar-Greenfunktion, die sog. Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE). Für den Grenzfall verschwindender Paardichte haben wir diese Gleichung bereits in Abschnitt 2.2 diskutiert.

Natürlich ist es ein hoffnungsloses Unterfangen, in der BSE alle möglichen Vielteilcheneffekte berücksichtigen zu wollen. Wie z.B. die Betrachtungen von Kapitel 3 zeigen, ist schon alleine die Berechnung der intrinsischen Linienform unter Berücksichtigung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung ein hochkompliziertes Problem. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich aus der Tatsache, daß in großen Bereichen der n-T-Ebene ein Mehrkomponentensystem vorliegt (ungebundene Elektron-Loch-Paare, Exzitonen und Biexzitonen).

In einer ersten Näherung wird man sich auf die Untersuchung der "einfachsten" elektronischen Wechselwirkungsprozesse, nämlich der Elektron-Elektron-, Elektron-Loch-, Loch-Loch-, Loch-Exziton-, Elektron-Exziton- und Exziton-Exziton-Streuung, beschränken und z.B. die Bildung von Biexzitonen vernachlässigen. Wir werden in dieser Arbeit noch einen Schritt weiter gehen und nur ein einziges Exziton in einem Gas von ungebundenen Ladungsträgern betrachten. Diese "Ein-Exziton-Näherung" ist sowohl im Grenzfall verschwindender Paardichte als auch für Dichten oberhalb der Mott-Dichte exakt, im Bereich niederer und mittlerer Dichte ist sie jedoch mehr oder weniger unzureichend (je nach der Größe der Temperatur). Bevor wir sie weiter vertiefen, wollen wir noch kurz auf einige im niederen und mittleren Dichtebereich zu berücksichtigende Vielteilcheneffekte eingehen.

Im Hinblick auf eine realistische Beschreibung der Linienform im mittleren Dichtebereich ist es notwendig, die exzitonischen Streuprozesse dynamisch zu behandeln, andernfalls bleiben die in diesem Regime auftretenden Laserprozesse unberück-

sichtigt ⁶. Im Zuge der Gleichbehandlung von Bindung und Abschirmung ist es weiterhin notwendig, gebundene Zustände selbstkonsistent in der longitudinalen dielektrischen Funktion zu berücksichtigen. "Selbstkonsistent" soll heißen (im einfachsten Fall), daß die in die Polarisierbarkeiten eingehenden Dichten von freien und gebundenen Ladungsträgern über ein Massenwirkungsgesetz miteinander verknüpft werden.

Aus einer Entwicklung des Dichteoperators nach Paaroperatoren erhält man folgenden Ausdruck für die "klassische" Polarisierbarkeit (direkte Coulombwechselwirkung) eines Exzitonengases :

$$-\frac{e^2}{q^2} \ll \rho(\vec{q}, t); \rho(-\vec{q}) \gg_{\omega}^{sc} = - \sum_{\substack{n, n', n'' \\ \vec{k}, \vec{k}'}} M(n, n', \vec{q}) M(n'', n''', -\vec{q}) * \\ * \ll S_{n\vec{k}}^+(t) S_{n'\vec{k}+\vec{q}}(t); S_{n''\vec{k}'}^+ S_{n'''\vec{k}'-\vec{q}} \gg_{\omega}^{sc} \quad (5.16)$$

mit

$$M(n, n', \vec{q}) = \frac{e}{q} \sum_{\vec{p}} \psi_n^*(\vec{p}) [\psi_{n'}(\vec{p} + a\vec{q}) - \psi_{n'}(\vec{p} - b\vec{q})] \\ = \frac{e}{q} \langle n | e^{-ia\vec{q}\vec{r}} - e^{ib\vec{q}\vec{r}} | n' \rangle. \quad (5.17)$$

Für freie Exzitonen geht (5.16) über in

$$-\frac{e^2}{q^2} \ll \rho(\vec{q}, t); \rho(-\vec{q}) \gg_{\omega}^{sc} = - \sum_{nn'\vec{k}} |M(n, n', \vec{q})|^2 \frac{g(E_n(\vec{k}) - \mu) - g(E_n(\vec{k} + \vec{q}) - \mu)}{\omega + i\delta + E_n(\vec{k}) - E_{n'}(\vec{k} + \vec{q})}. \quad (5.18)$$

Ist nur der 1s-Zustand besetzt, ergibt sich im langwelligen Grenzfall das bekannte Ergebnis

$$-\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \frac{e^2}{q^2} \ll \rho(\vec{q}, t); \rho(-\vec{q}) \gg_{\omega}^{sc} = n_{1s} e^2 \sum_n |\langle 1s | z | n \rangle|^2 \frac{2(E_{1s} - E_n)}{\omega^2 - (E_{1s} - E_n)^2}. \quad (5.19)$$

n_{1s} ist hierbei die Dichte der 1s-Exzitonen.

Im allgemeinen muß neben der "klassischen" Polarisierbarkeit auch der entsprechende Austauschterm berücksichtigt werden. Addiert man zu diesen beiden Beiträgen noch die Polarisierbarkeiten der ungebundenen Elektronen und Löcher hinzu, hat man eine vernünftige Beschreibung der Abschirmung in der Hand.

Obwohl die exzitonischen Streuprozesse in der "Ein-Exziton-Näherung" unberücksichtigt bleiben, ist diese immer noch äußerst kompliziert. Zur Problematik der Lokalfeldkorrekturen gesellt sich nämlich das Problem der dynamischen Abschirmung der Elektron-Loch-Wechselwirkung hinzu.

Die zur Zeit wohl beste Behandlung dieses Problems ergibt sich im Rahmen der sog. Shindo-Näherung^{99,100}, d.h. unter der Annahme, daß die Vertexfunktion nicht von internen Frequenzen abhängt. Diese Näherung geht eigentlich auf Langreth zurück, der als erster (im Rahmen eines Variationsprinzips) von internen Impulsen unabhängige Vertexfunktionen untersuchte²³.

Eine charakteristische Eigenschaft von Näherungen wie der Shindo-Näherung ist die Tatsache, daß sie zwar nur in Störungstheorie 1.Ordnung exakt sind, die Gleichbehandlung von Selbstenergie- und Vertexkorrekturen jedoch immer gewährleistet ist.

Für das Gleichungssystem (2.87)/(2.88) führt die Annahme, daß die Vertexfunktion von den internen Frequenzen unabhängig ist, auf folgende effektive BSE¹⁰⁰ (siehe auch (2.121)) :

$$G(\vec{k}, \vec{k}', \omega) = G_0(\vec{k}, \vec{k}', \omega) - \sum_{\vec{k}'' \vec{k}'''} G_0(\vec{k}, \vec{k}'', \omega) I_{eh}(\vec{k}'', \vec{k}', \omega) G(\vec{k}', \vec{k}', \omega) \quad (5.20)$$

mit

$$G_0(\vec{k}, \vec{k}', \omega) = \frac{F(\vec{k}) \delta_{\vec{k} \vec{k}'}}{\omega + i\delta - \epsilon_e(\vec{k}) - \epsilon_h(\vec{k}) - \Delta_{eh}(\vec{k}, \omega)} \quad (5.21)$$

$\vec{k}$ soll hierbei wieder für Wellenzahl und Spin stehen.

Δ_{eh} und I_{eh} sind eine effektive Bandabsenkung und eine effektive Elektron-Loch-Wechselwirkung, auf deren explizite Struktur wir zunächst nicht eingehen wollen. Als Ausdruck der Retardierung sind beide frequenzabhängig.

$$F(\vec{k}) = 1 - f_e(\epsilon_e(\vec{k})) - f_h(\epsilon_h(\vec{k})) \quad (5.22)$$

beschreibt die Phasenraumbesetzung/Bandauffüllung, wobei die renormierten Fermiverteilungen aus den entsprechenden Spektralfunktionen gemäß

$$f_i(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{1}{e^{\beta(\omega - \mu_i)} + 1} A_i(\mathbf{k}, \omega) \quad (5.23)$$

zu bestimmen sind.

Die Gleichbehandlung von Selbstenergie- und Vertexkorrekturen spiegelt sich in der Relation

$$\Delta_{eh}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}'} \left(I_{eh}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) F(\mathbf{k}') - V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \sigma_{ss'} \right) \quad (5.24)$$

wider. Im Rahmen der HF ist diese Beziehung exakt.

Die Gleichung (5.20) und ähnliche (einfachere) Gleichungen wurden bisher nur approximativ¹⁰⁰⁻¹¹¹ bzw. nur für den Imaginärteil von G ¹¹² gelöst. Wir wollen im folgenden das obige Gleichungssystem "etwas" vereinfachen, das Restproblem jedoch exakt lösen¹¹³. Dazu wählen wir für die effektive Elektron-Loch-Wechselwirkung I_{eh} ein statisch abgeschirmtes Coulombpotential,

$$I_{eh}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \omega) \rightarrow V_s(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \sigma_{ss'}, \quad (5.25)$$

womit sich unmittelbar

$$\Delta_{eh}(\mathbf{k}, \omega) \rightarrow \sum_e(\mathbf{k}) + \sum_h(\mathbf{k}) \quad (5.26)$$

mit

$$\sum_i(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \left(V_s(\mathbf{k} - \mathbf{q}) - V(\mathbf{k} - \mathbf{q}) \right) - \sum_{\mathbf{q}} V_s(\mathbf{k} - \mathbf{q}) f_i(e_i(\mathbf{q})) \quad (5.27)$$

ergibt (siehe (5.24)).

Wie (5.27) zeigt, setzen sich die Einteilchen-Selbstenergien in dieser "quasistatischen" Näherung aus einem abgeschirmten Austauschterm

$$- \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} V_s(\mathbf{k} - \mathbf{q}) f_i(e_i(\mathbf{q})) \quad (5.28)$$

und einem konstanten Term

$$\int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{2\pi e^2}{q^2} \left(\frac{1}{\epsilon_{11}(\mathbf{q})} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (5.29)$$

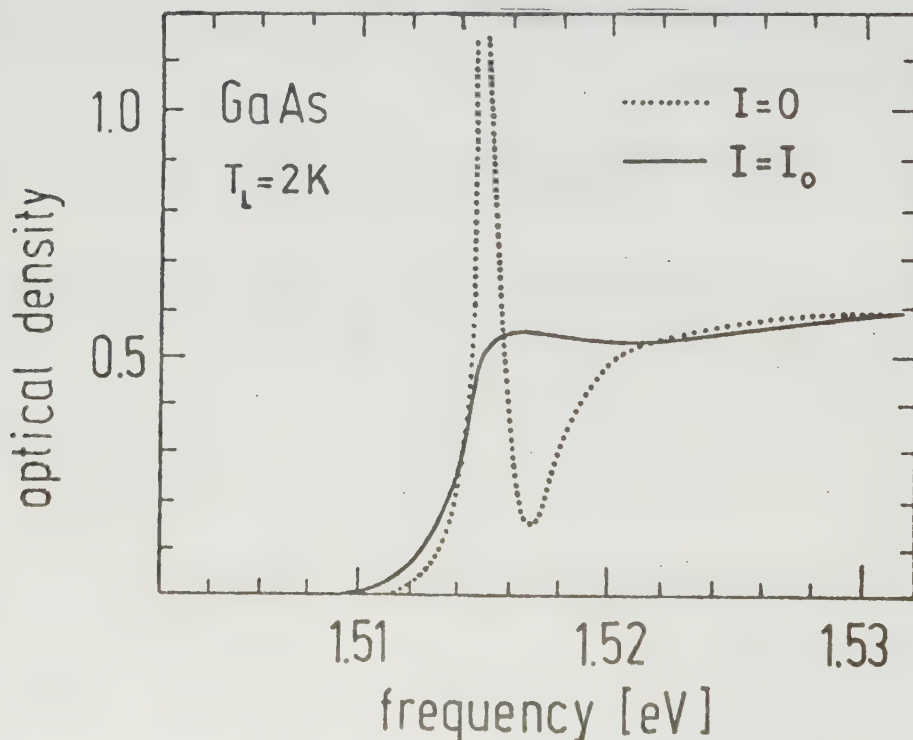
zusammen. Letzterer ist nichts anderes als die klassische Selbstenergie eines lokalisierten Elektrons/Lochs.

Speziell für hohe Dichten würde man erwarten, daß die quasistatische Näherung gut ist. Dies gilt jedoch nur bedingt. So läßt sich die im Experiment beobachtete Plasmon-Seitenbande ¹¹⁴ nur unter Beibehaltung der Frequenzabhängigkeit von I_{eh} und Δ_{eh} erklären. Dichteabhängige Lebensdauereffekte werden in der quasistatischen Näherung generell vernachlässigt.

Aufgewogen werden diese Nachteile durch die einfache Struktur der Ausdrücke für die Bandabsenkung und die effektive Elektron-Loch-Wechselwirkung, die sogar einige analytische Rechnungen zuläßt.

Die "kritische" Größe der quasistatischen Näherung ist offenbar die statische longitudinale dielektrische Funktion des EHP. Der "Wahl" dieser Funktion wollen wir die Schilderung des wichtigsten experimentellen Befundes zum Mott-Übergang voranstellen.

Experimentelle Untersuchungen zur Linienform im Bereich des Mott-Überganges wurden u.a. von Shah et al. an GaAs durchgeführt ¹¹⁵. Ein Teil der Resultate ist in Figur 31 zu sehen.



Figur 31. Optische Dichte von GaAs bei fehlender Anregung und bei Anregung mit ca. 500 W/cm^2 (nach Ref. 115).

Die gepunktete Kurve zeigt den Verlauf der Absorption bei fehlender Anregung. Man erkennt deutlich die Absorptionslinie des ls-Exzitons. Bei Anregung mit ca. 500 W/cm^2 verschwindet diese im Paarkontinuum, ohne daß sich die absolute Lage der Absorptionskante wesentlich ändert. Ähnliche Befunde gibt es auch für andere Halbleiter. Stets findet man mit zunehmender Intensität eine Abnahme des exzitonischen Anteils im Absorptionsspektrum, jedoch keine Veränderung der energetischen Lage des Exzitons.

Dieser experimentelle Befund, der direkt die elektrische Neutralität eines Exzitons widerspiegelt, kann offenbar nur dadurch erklärt werden, daß sich die Änderungen von Bindungsenergie und Bandlücke bis zur Mott-Dichte exakt kompensieren¹⁰³. Wie einige nachfolgende Rechnungen zeigen, liefert das Standard-Modell

$$V_s(r) = \frac{e^2}{\epsilon_0 r} e^{-q_{0H} r} \quad (5.30)$$

diese Kompensation nur für sehr kleine Dichten.

Die effektive Bandabsenkung ergibt sich mit (5.30) zu

$$\Delta_{eh} = - \frac{e^2 q_{0H}}{\epsilon_0} + O(n_f) . \quad (5.31)$$

In gleicher Ordnung lautet die effektive Elektron-Loch-Wechselwirkung

$$V_s(r) = \frac{e^2}{\epsilon_0 r} (1 - q_{0H} r) + O(n_f) \quad (5.32)$$

Für die diskreten Eigenwerte des homogenen Anteils der BSE (5.20) erhalten wir damit

$$E_n = E_g - \frac{E_0}{n^2} + O(n_f) . \quad (5.33)$$

Während also die Kontinuumszustände mit $\sqrt{n_f}$ abgesenkt werden, bleiben die diskreten Niveaus in gleicher Ordnung liegen ((5.31) wurde schon vor längerer Zeit von Ecker und Weizel postuliert¹¹⁶). Bekanntlich verschwindet die Bindungsenergie des ls-Exzitons bei Abschirmung gemäß (5.30) für¹¹⁷

$$a_0 q_{0H} = 1.19 . \quad (5.34)$$

Mit (2.103) ergibt sich daraus eine Mott-Dichte von

$$n_M q_0^3 = 0.028 \frac{k_B T}{E_0} . \quad (5.35)$$

Setzt man (5.34) in (5.31) ein, sieht man, daß der Reduktion der Bindungsenergie um E_0 eine Bandabsenkung von mehr als $2E_0$ gegenübersteht, was für Dichten leicht unterhalb der Mott-Dichte einen großen Rotshift des Exzitons und damit ein Versagen von (5.30)/(5.31) impliziert.

Offenbar werden Abschirmeffekte im Modell (5.30) überschätzt. Eine verbesserte, aber immer noch sehr einfache Beschreibung der Abschirmung ergibt sich aus dem statischen Grenzfall der SPP (2.98) zu

$$\epsilon_{||}(\vec{q}) = \epsilon_0 \left(1 + \frac{q_0^2}{q^2} \frac{1}{1 + D \frac{q_0^2 q^2}{\omega_{pi}^2}} \right) . \quad (5.36)$$

Sowohl für sehr kleine als auch für sehr große Wellenzahlen ist diese Beziehung zumindest qualitativ richtig.

Eine quantitative Übereinstimmung der mit (5.36) berechneten quasistatischen Bandabsenkung mit anderen Rechnungen ergibt sich, wenn man den Faktor D (siehe (2.105)) geringfügig erhöht, die Abschirmung also weiter verringert.

Zur Berechnung der Linienform gehen wir von unserer alten Beziehung (2.119) aus. Bei Vernachlässigung des nichtresonanten Terms lautet diese

$$\epsilon(\omega) = \tilde{\epsilon}_\infty - 4\pi e^2 \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} M_{vc\perp}(\vec{k}) M_{vc\perp}^*(\vec{k}') G(\vec{k}, \vec{k}', \omega) . \quad (5.37)$$

Das Dipolmatrixelement ergibt sich mit (2.118), (2.112) und (2.73) zu

$$|M_{vc\perp}(\vec{k})| \simeq \frac{1}{\sqrt{4mE_g}} \frac{1}{1 + \frac{k^2}{2mE_g}} . \quad (5.38)$$

Offensichtlich genügt es, statt G die kontrahierte Funktion

$$Q(\vec{k}, \omega) = \sum_{\vec{k}'} M_{vc\perp}^*(\vec{k}') G(\vec{k}, \vec{k}', \omega) \quad (5.39)$$

zu betrachten. Ihre Bewegungsgleichung lautet in der quasistatischen Näherung

$$(\omega + i\delta - \frac{k^2}{2m} - E_g - \Delta e_h(\vec{k})) Q(\vec{k}, \omega) = (1 - f_e(e_e(\vec{k})) - f_h(e_h(\vec{k}))) * \\ * \left(M_{vc\perp}^*(\vec{k}) - \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} V_s(\vec{k} - \vec{q}) Q(\vec{q}, \omega) \right). \quad (5.40)$$

Da zur Absorption nur s-artige Zustände beitragen, können wir uns in (5.40) auf die Behandlung der s-Wellenstreuung beschränken und das abgeschirmte Potential durch seinen winkelmittelten Wert

$$V_s(k, q) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 dz V_s(\sqrt{k^2 + q^2 - 2kqz}) \quad (5.41)$$

ersetzen. (5.40) reduziert sich damit auf eine eindimensionale Integralgleichung für $Q(k, \omega)$.

Im Grenzfall verschwindender Dichte geht (5.41) über in

$$V_s(k, q) = \frac{2\pi e^2}{\epsilon_0 k q} \ln \left| \frac{k+q}{k-q} \right|. \quad (5.42)$$

Der Integralkern der BSE (5.40) besitzt in diesem Fall eine logarithmische Singularität, die sich jedoch leicht beheben läßt.

Dazu schreiben wir den letzten Term von (5.40) in der Form

$$\int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} V_s(k, q) Q(q, \omega) = Q(k, \omega) \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} V_s(k, q) \frac{2k^4}{q^2(k^2 + q^2)} \\ + \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} V_s(k, q) \left(Q(q, \omega) - \frac{2k^4}{q^2(k^2 + q^2)} Q(k, \omega) \right). \quad (5.43)$$

Den hinzugezählten und wieder abgezogenen Kompensationsterm kann man ebenso wie die meisten anderen Funktionen analytisch berechnen.

Da Lebensdauereffekte in der quasistatischen Näherung generell vernachlässigt werden, ist es notwendig, in (5.40) eine phänomenologische Dämpfungskonstante γ zu berücksichtigen. Diese wird so gewählt, daß die Zahl der aufgelösten Exzitonenlinien mit dem experimentellen Befund übereinstimmt.

Zur numerischen Berechnung von Q wird das Integral in (5.40) diskretisiert. Die BSE geht damit in eine lineare Gleichung der Form

$$\sum_{q_j} A(q_i, q_j, \omega) Q(q_j, \omega) = B(q_i, \omega) \quad (5.44)$$

über. Diese wird mit dem Gaußschen Eliminationsverfahren gelöst. Als Stützstellen werden dabei die Nullstellen der Legendre-Polynome verwendet, wobei zuweilen von der Transformation

$$\int_0^{\infty} dx f(x) = \int_0^1 \frac{dy}{y^2} f\left(\frac{1}{y} - 1\right) \quad (5.45)$$

Gebrauch gemacht wird. Es erweist sich als notwendig, die Stützstellen für jede Frequenz neu zu berechnen (und zwar sehr sorgfältig). Die Anzahl der Stützstellen ist relativ unbedeutend für die Qualität der Lösung, in der Regel reichen 80 - 100.

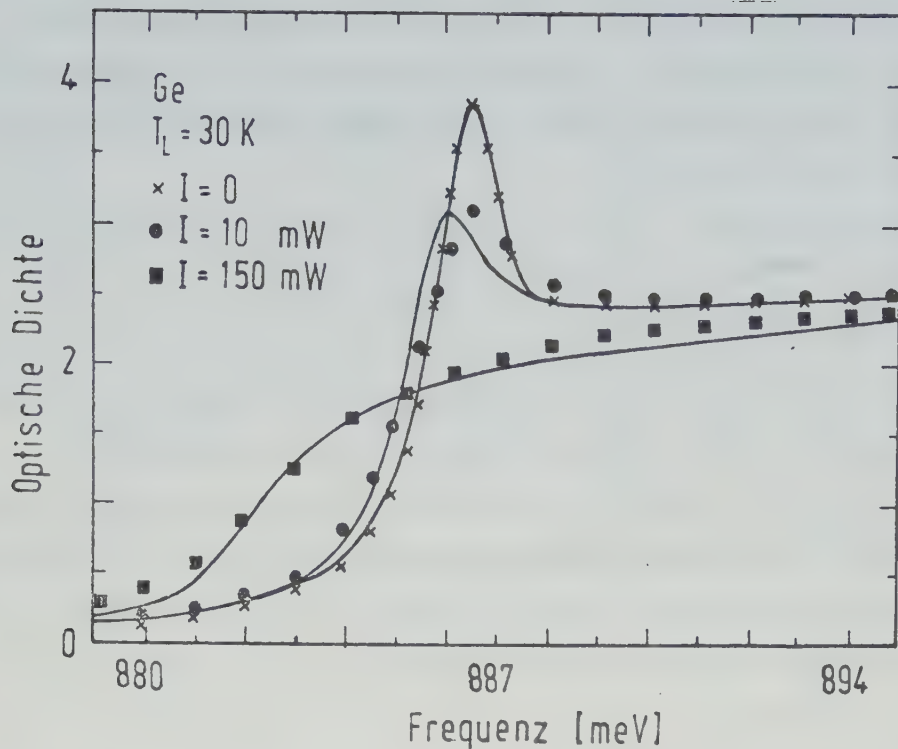
Im folgenden wollen wir die Ergebnisse der quasistatischen Näherung für CdS und für das direkte Exziton in Ge diskutieren. Die verwendeten Materialparameter sind :

$$\begin{aligned} \text{CdS : } E_g &= 258.3 \text{ meV} \\ \tilde{\epsilon}_{\infty} &= 8 \\ \epsilon_0 &= 8.58 \\ \gamma &= 0.02 E_0 \\ m_{dh} &= 1.348 m_0 \\ m_{oh} &= 0.981 m_0 \\ m_e &= 0.205 m_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ge : } E_g &= 888.4 \text{ meV} \\ \tilde{\epsilon}_{\infty} &= 16.8 \\ \epsilon_0 &= 15.3 \\ \gamma &= 0.48 E_0 \\ m_h &= 0.35 m_0 \\ m_e^{\Gamma} &= 0.037 m_0 \\ m_{de}^L &= 0.22 m_0 \\ m_{oe}^L &= 0.12 m_0 \end{aligned}$$

Der Index d steht hierbei für Zustandsdichtemasse, der Index o für optische Masse. In Ge ist zwischen den Elektronen am L-Punkt und denen am Γ -Punkt der Brillouinzone zu unterscheiden, wobei die Besetzung des Leitungsbandes am Γ -Punkt vernachlässigt werden kann.

In Figur 32 sind zunächst einige Absorptionsspektren von Ge dargestellt ¹¹⁸. Die durchgezogenen Kurven sind die Ergebnisse der quasistatischen Näherung, die Punkte, Kreuze und Vierecke experimentelle Werte von Schweizer. Zur Erzielung der sichtbar guten Übereinstimmung mußte das Dipolmatrixelement (5.38) um einen Faktor 1.5 verkleinert werden.



Figur 32. Optische Dichte von Ge (direktes Exziton) für verschiedene Anregungsleistungen.

Wie Figur 32 zeigt, wird das direkte Exziton in Ge schon bei der sehr kleinen Anregungsleistung von 10 mW teilweise ionisiert. Neben einer Abnahme seiner Oszillatorstärke ist dabei eine leichte Verbreiterung der Exzitonienlinie zu beobachten. Diese Verbreiterung wird von der Theorie natürlich nicht geliefert. Eine weitere Diskrepanz ergibt sich hinsichtlich der Lage des Exzitons. Die für $n=10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und $T=30 \text{ K}$ (Gittertemperatur) berechnete Kurve weist nämlich einen leichten Rotshift auf.

Bei einer Anregungsleistung von 150 mW ist das Exziton vollständig ionisiert. Die Plasmadichte beträgt in diesem Fall ca. $n=2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bei einer Plasmatemperatur von $T=35 \text{ K}$ (letzterer Wert ergibt sich aus der Analyse eines gleichzeitig gemessenen Lumineszenzspektrums, er ist nicht angepaßt).

Wie sowohl die theoretischen als auch die experimentellen Kurven zeigen, bleibt die Linienform im Kontinuum von Abschirmeffekten unbeeinflusst, was auf die hohe kinetische Energie der Streuzustände zurückzuführen ist. Für große Frequenzen kann die Zustandsdichte immer mit der Elliot-Formel (2.136) berechnet werden.

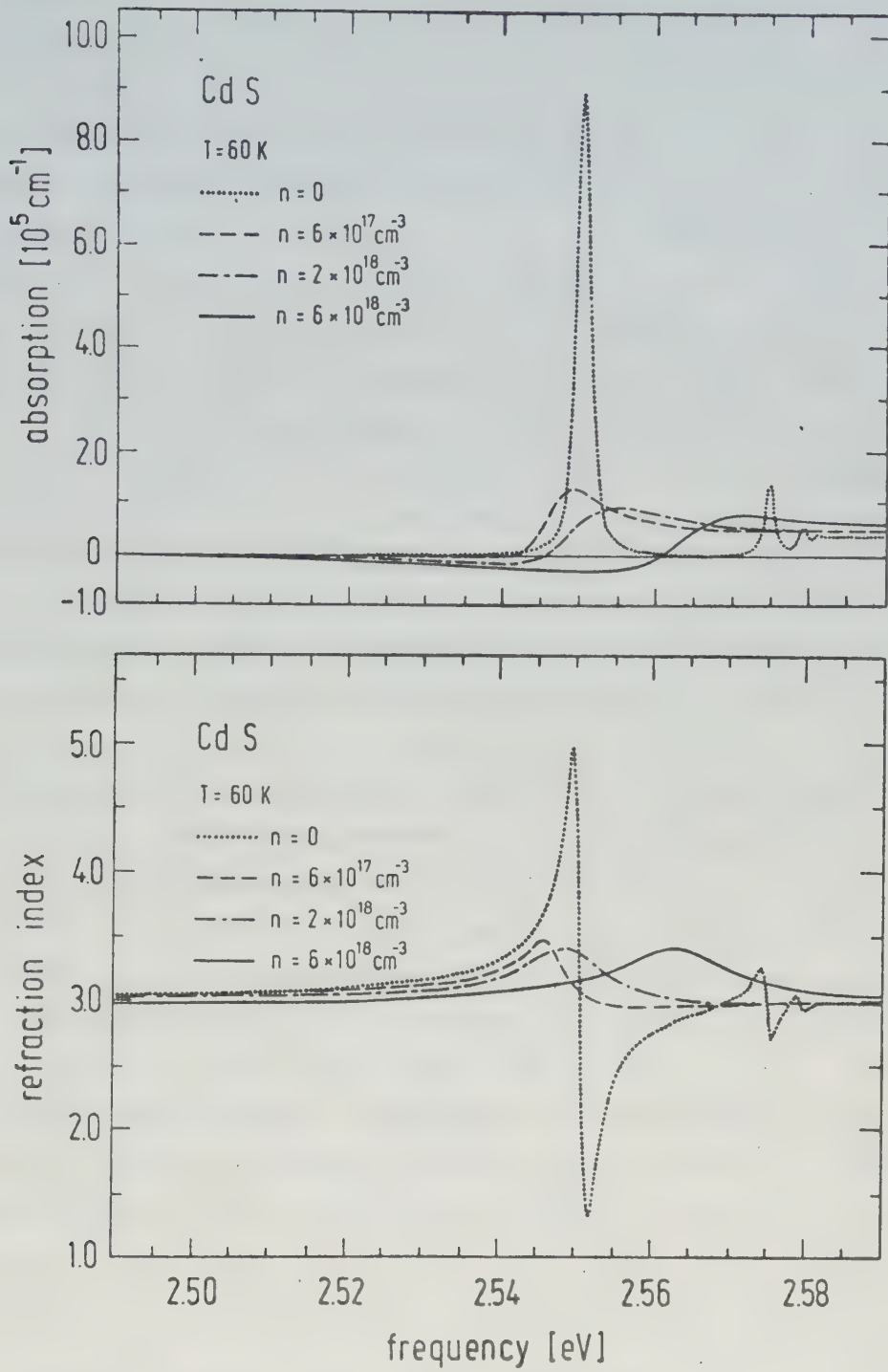
Der leichte Rotshift des Exzitons ist mit großer Sicherheit ein Artefakt der dielektrischen Funktion (5.36) (und nicht der quasistatischen Näherung an sich). Vor allem im Hinblick auf die quantitative Beschreibung/Analyse experimenteller Spektren erscheint es notwendig, hier Verbesserungen anzubringen (RPA statt SPP, Berücksichtigung von Lokalfeldkorrekturen).

Präzise Aussagen zum Mott-Übergang lassen eigentlich weder experimentelle noch theoretische Spektren zu, da die Zustandsdichte selbst bei Dichten oberhalb der Mott-Dichte noch strukturiert sein kann. Dieser Sachverhalt kommt in Figur 33 zum Ausdruck, wo einige theoretische Absorptionsspektren von CdS zusammen mit den entsprechenden Spektren für den Brechungsindex dargestellt sind ¹¹⁹. Wie man sieht, ist die exzitonische Verstärkung für $n=6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ immer noch sehr groß. Diese Dichte liegt jedoch mit Sicherheit leicht oberhalb der Mott-Dichte.

Die im unteren Teil von Figur 33 dargestellten Spektren zeigen, daß im Bereich unterhalb der Exzitonenresonanz große negative Änderungen des Brechungsindex auftreten. Mit experimentellen Daten von Klingshirn et al. ^{119,120} sowie Müller et al. ¹²¹ besteht in dieser Hinsicht eine qualitative Übereinstimmung.

Die auf der Abschirmung des Exzitons beruhende, dispersive optische Nichtlinearität ist der Mechanismus der 1979 von Gibbs et al. an GaAs beobachteten optischen Bistabilität ^{11,122}. Die ebenfalls 1979 von Miller et al. an InSb beobachtete optische Bistabilität beruht dagegen einzig und alleine auf der Bandauffüllung ^{11,123-125}. Beide Effekte werden von unserer Theorie einheitlich beschrieben ¹²⁶.

Für die Zukunft erscheint es angebracht, über die "Ein-Exziton-Näherung" hinauszugehen und die exzitonischen Streuprozesse mitzuberücksichtigen. Die Untersuchung des niederen und mittleren Dichtebereichs wird sicher eines der großen Themen der kommenden Jahre sein.



Figur 33. Absorption und Brechungsindex von CdS für verschiedene Ladungsträgerdichten.

Literaturverzeichnis

Zusammenfassende Darstellungen (in alphabetischer Reihenfolge)

- 1) A.A. Abrikosov, L.P. Gorkov und I.E. Dzyaloshinski, Quantum Field Theoretical Methods in Statistical Physics, Pergamon Press, London 1965
- 2) J. Callaway, Quantum Theory of the Solid State, Academic Press, New York 1974
- 3) E.O. Göbel und G. Mahler, Extended Phase Diagrams of Excited Semiconductors, Festkörperprobleme XIX, 105 (1979)
- 4) E. Hanamura und H. Haug, Condensation Effects of Excitons, Physics Reports 33C, 209 (1977)
- 5) L.P. Kadanoff und G. Baym, Quantum Statistical Mechanics, W.A. Benjamin Inc., New York 1962
- 6) C. Klingshirn und H. Haug, Optical Properties of Highly Excited Direct Gap Semiconductors, Physics Reports 70, 315 (1981)
- 7) L.D. Landau und E.M. Lifshitz, Lehrbuch der theoretischen Physik III, Quantenmechanik, Akademie-Verlag, Berlin 1975
- 8) L.D. Landau und E.M. Lifshitz, Lehrbuch der theoretischen Physik IX, Statistische Physik, Akademie-Verlag, Berlin 1980
- 9) R. Luzzi und L.C. Miranda, Optical Properties of Semiconductors Under Intense Laser Fields, Physics Reports 43C, 423 (1978)
- 10) G.D. Mahan, Many-Particle Physics, Plenum Press, New York 1981
- 11) A. Miller, D.A.B. Miller und S.D. Smith, Dynamic Non-Linear Optical Processes in Semiconductors, Advances in Physics 30, 697 (1981)
- 12) D. Pines und P. Nozières, The Theory of Quantum Liquids, W.A. Benjamin Inc., New York 1966
- 13) T.M. Rice, The Electron-Hole Liquid in Semiconductors, Solid State Physics 32, 1 (1977)
- 14) H. Stolz, Einführung in die Vielelektronentheorie der Kristalle, Akademie-Verlag, Berlin 1974

- 15) R. Zimmermann, in: Hochangeregte Halbleiter, Veröffentlichungen des Zentralinstituts für Elektronenphysik der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin 1980
- 16) D.N. Zubarev, Nonequilibrium Statistical Thermodynamics, Consultant Bureau, New York 1974

Originalarbeiten

- 17) H.R. Zaidi, Can. J. Phys. 57, 1518 (1979)
- 18) L.J. Sham und T.M. Rice, Phys. Rev. 144, 708 (1966)
- 19) H. Stolz, in: Hochangeregte Halbleiter, Veröffentlichungen des Zentralinstituts für Elektronenphysik der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin 1980
- 20) M. Cardona und F.H. Pollak, Phys. Rev. 142, 530 (1966)
- 21) H. Ehrenreich und M.H. Cohen, Phys. Rev. 115, 786 (1959)
- 22) M. Combescot und P. Nozières, Solid State Commun. 10, 301 (1972)
- 23) D.C. Langreth, Phys. Rev. 181, 753 (1969)
- 24) A.A. Kugler, J. Statist. Phys. 12, 35 (1975)
- 25) G. Baym und L.P. Kadanoff, Phys. Rev. 124, 287 (1961)
- 26) B.I. Lundquist, Phys. Kondens. Mat. 6, 193 (1967); 206 (1967)
- 27) T.M. Rice, Nuovo Cimento 23B, 226 (1974)
- 28) R. Zimmermann und M. Rösler, phys. stat. sol. (b)75, 633 (1976)
- 29) H. Stolz, phys. stat. sol. (b)35, 755 (1969)
- 30) J.J. Hopfield, Phys. Rev. 112, 1555 (1958)
- 31) R.J. Elliot, Phys. Rev. 108, 1384 (1957)
- 32) H. Fröhlich, Advances in Physics 3, 325 (1954)
- 33) K. Cho und Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn. 30, 1555 (1971)
- 34) D. Redfield, Phys. Rev. 130, 916 (1963)
- 35) D.L. Dexter, Phys. Rev. Lett. 19, 1383 (1967)
- 36) J.D. Dow und D. Redfield, Phys. Rev. B5, 594 (1972)
- 37) H. Sumi und Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn. 31, 342 (1971)
- 38) B. Thomas, Doktorarbeit, Frankfurt 1980
- 39) F. Urbach, Phys. Rev. 92, 1324 (1953)
- 40) W. Martienssen, J. Phys. Chem. Solids 2, 257 (1957)
- 41) V. Kurik, phys. stat. sol. (a)8, 9 (1971)

- 42) E. Mohler und B. Thomas, Phys. Rev. Lett. 44, 543 (1980)
- 43) E. Mohler, private Mitteilung
- 44) S. Thomas, E. Mohler, F. Keilmann und L. Genzel, wird veröffentlicht
- 45) D. Redfield und M.A. Afromowitz, Appl. Phys. Lett. 11, 138 (1967)
- 46) S. Schmitt-Rink, H. Haug und E. Mohler, Phys. Rev. B24, 6043 (1981)
- 47) M. Schreiber und Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn. 51, 1544 (1982)
- 48) H. Miyazaki und E. Hanamura, J. Phys. Soc. Jpn. 50, 1310 (1981)
- 49) H.I. Ralph, J. Phys. C1, 378 (1966)
- 50) D.F. Blossey, Phys. Rev. B2, 3976 (1970)
- 51) J.D. Dow und D. Redfield, Phys. Rev. B1, 3358 (1970)
- 52) J. Fauchier und J.D. Dow, Phys. Rev. A9, 98 (1974)
- 53) W. Franz, Z. Naturforsch. 13a, 484 (1958)
- 54) L.V. Keldysh, Sov. Phys.-JETP 7, 788 (1958)
- 55) K. Tharmalingam, Phys. Rev. 130, 2204 (1963)
- 56) S.C. Miller und R.H. Good, Phys. Rev. 91, 174 (1953)
- 57) M.H. Rice und R.H. Good, J. Opt. Soc. Am. 52, 239 (1962)
- 58) S. Schmitt-Rink und H. Haug, phys. stat. sol. (b)108, 377 (1981)
- 59) R. März, S. Schmitt-Rink und H. Haug, Z. Physik B40, 9 (1980); B41, 187 (1981)
- 60) H. Haug, R. März und S. Schmitt-Rink, Phys. Lett. 77A, 287 (1980)
- 61) H. Haug, S.W. Koch, R. März und S. Schmitt-Rink, J. Lumin. 24/25, 621 (1981)
- 62) V. May, K. Henneberger und F. Henneberger, phys. stat. sol. (b)94, 611 (1979)
- 63) C. Klingshirn, private Mitteilung
- 64) A. Maruani und D.S. Chemla, Phys. Rev. B23, 841 (1981)
- 65) A. Maruani, Doktorarbeit, Paris 1981
- 66) N. Bloembergen, H. Lotem und R.T. Lynch, Indian J. Pure Appl. Phys. 16, 151 (1978)
- 67) F. Henneberger und V. May, phys. stat. sol. (b)109, K139 (1982)
- 68) S. Schmitt-Rink und H. Haug, phys. stat. sol. (b), wird veröffentlicht

- 69) U. Fano, Phys. Rev. 124, 1866 (1961)
- 70) R. Loudon, J. Phys. A3, 233 (1970)
- 71) S.W. Koch und H. Haug, Phys. Rev. Lett. 46, 450 (1981)
- 72) Y. Masumoto und S. Shionoya, Solid State Commun. 38, 865 (1981)
- 73) M. Kutawa, T. Mita und N. Nagasawa, Opt. Commun. 40, 208 (1982)
- 74) N. Nagasawa, private Mitteilung
- 75) T. Itoh und T. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. 45, 1939 (1978)
- 76) G. Kurtze, W. Maier, G. Blattner und C. Klingshirn, Z. Physik B39, 95 (1980)
- 77) V.G. Lyssenko, K. Kempf, K. Bohnert, G. Schmieder, C. Klingshirn und S. Schmitt-Rink, Solid State Commun. 42, 401 (1982)
- 78) K. Bohnert, M. Anselment, G. Kobbe, C. Klingshirn, H. Haug, S.W. Koch, S. Schmitt-Rink und F.F. Abraham, Z. Physik B42, 1 (1981)
- 79) K. Bohnert, Doktorarbeit, Karlsruhe 1981
- 80) O. Hildebrand, E.O. Göbel, K.M. Romanek, H. Weber und G. Mahler, Phys. Rev. B17, 4775 (1978)
- 81) O. Hildebrand, Doktorarbeit, Stuttgart 1977
- 82) E.O. Göbel, Habilitation, Stuttgart 1979
- 83) G. Mahler, Habilitation, Stuttgart 1977
- 84) K.M. Romanek, Doktorarbeit, Stuttgart 1981
- 85) E.J. Yoffa, Phys. Rev. B21, 2415 (1981)
- 86) R. Zimmermann, phys. stat. sol. (b)76, 191 (1976)
- 87) A.P. Silin, Sov. Phys. Solid State 19, 77 (1977)
- 88) C. Comte und P. Nozierès, J. Physique 43, 1069 (1982); 1083 (1982)
- 89) P. Vashishta und R. K. Kalia, Phys. Rev. B25, 6492 (1982)
- 90) P. Vashishta, S.G. Das und K.S. Singwi, Phys. Rev. Lett. 33, 911 (1974)
- 91) D.M. Ceperley und B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
- 92) M. Rösler und R. Zimmermann, phys. stat. sol. (b)83, 85 (1977)

- 93) E.O. Göbel, Appl. Phys. Lett. 24, 492 (1974)
- 94) K.M. Romanek, O. Hildebrand und E.O. Göbel, J. Lumin. 18/19, 317 (1979)
- 95) A. Forchel, B. Laurich, W. Schmid und M.H. Pilkuhn, Proc. 15th Int. Conf. Phys. Semicond., Kyoto, 487 (1980)
- 96) K.M. Romanek, H. Nather, J. Fischer und E.O. Göbel, J. Lumin. 24/25, 585 (1981)
- 97) A. Forchel, B. Laurich, W. Schmid, G. Maier und G. Mahler, J. Lumin. 24/25, 565 (1981)
- 98) S. Modesti, L.G. Quagliano, A. Frova, J.-L. Staehli und M. Guzzi, J. Lumin. 24/25, 581 (1981)
- 99) K. Shindo, J. Phys. Soc. Jpn. 29, 287 (1970)
- 100) R. Zimmermann, K. Kilimann, W.D. Kraeft, D. Kremp und G. Röpke, phys. stat. sol. (b)90, 175 (1978)
- 101) G.D. Mahan, Phys. Rev. 153, 882 (1966)
- 102) J.D. Dow, Proc. 12th Int. Conf. Phys. Semicond., Stuttgart, 957 (1974)
- 103) J.G. Gay, Phys. Rev. B4, 2567 (1971)
- 104) R. Zimmermann, phys. stat. sol. (b)86, K63 (1978)
- 105) K. Arya und W. Hanke, Solid State Commun. 33, 739 (1980)
- 106) H. Haug und D.B. Tran Thoai, phys. stat. sol. (b)98, 581 (1980)
- 107) S. Schmitt-Rink, D.B. Tran Thoai und H. Haug, Z. Physik B39, 25 (1980)
- 108) S. Schmitt-Rink, D.B. Tran Thoai und H. Haug, Solid State Commun. 36, 381 (1980)
- 109) H. Haug, D.B. Tran Thoai, S. Schmitt-Rink, K. Bohnert, C. Klingshirn und G. Blattner, Proc. 15th Int. Conf. Phys. Semicond., Kyoto, 503 (1980)
- 110) H.B. Singh, S. Schmitt-Rink und H. Haug, Phys. Rev. B24, 7304 (1981)
- 111) S.W. Koch, S. Schmitt-Rink und H. Haug, Solid State Commun. 38, 1023 (1981)
- 112) R. Zimmermann, M. Rösler und V.M. Asnin, phys. stat. sol. (b)107, 579 (1981)

- 113) S. Schmitt-Rink, J.P. Löwenau und H. Haug, Z. Physik B47, 13 (1982)
- 114) E.O. Göbel, P.H. Liang und D. von der Linde, Solid State Commun. 37, 609 (1981)
- 115) J. Shah, R.F. Leheny und W. Wiegmann, Phys. Rev. B16, 1577 (1977)
- 116) G. Ecker und W. Weizel, Ann. Phys. 17, 126 (1956)
- 117) F.J. Rogers, H.C. Graboske und D.J. Harwood, Phys. Rev. A1, 1577 (1970)
- 118) H. Schweizer, S. Schmitt-Rink, J.P. Löwenau und H. Haug, wird veröffentlicht
- 119) S. Schmitt-Rink, J.P. Löwenau, H. Haug, K. Bohnert, A. Kreissl, K. Kempf und C. Klingshirn, Proc. 16th Int. Conf. Phys. Semicond., Montpellier, wird veröffentlicht
- 120) G. Schmieder, K. Kempf, K. Bohnert, G. Kobbe, V.G. Lyssenko, A. Kreissl und C. Klingshirn, J. Lumin. 24/25, 613 (1981)
- 121) G.O. Müller, H.H. Weber und I. Höricke, phys. stat. sol. (b)91, 531 (1979)
- 122) H.L. Gibbs, S.L. McCall, T.N.C. Venkatesan, A.C. Gossard, A. Passner und W. Wiegmann, Appl. Phys. Lett. 35, 451 (1979)
- 123) D.A.B. Miller, S.D. Smith und A. Johnston, Appl. Phys. Lett. 35, 658 (1979)
- 124) D.A.B. Miller, C.T. Seaton, M.E. Prise und S.D. Smith, Phys. Rev. Lett. 47, 197 (1981)
- 125) S.W. Koch, S. Schmitt-Rink und H. Haug, phys. stat. sol. (b) 106, 135 (1981)
- 126) J.P. Löwenau, S. Schmitt-Rink und H. Haug, Phys. Rev. Lett., wird veröffentlicht

Danksagung

Meinem Doktorvater und Lehrer Prof. Dr. H. Haug danke ich für die Aufnahme in sein Institut, die Anregung zu dieser Arbeit und für sehr viele wertvolle Ratschläge, Hinweise und Diskussionen.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. C. Klingshirn, Herrn Prof. Dr. E. Mohler, den Mitarbeitern ihrer Arbeitsgruppen sowie Herrn Dipl. Phys. H. Schweizer für die Bereitstellung von experimentellen Daten und viele anregende Diskussionen.

Bei allen Angehörigen unseres Instituts, insbesondere bei Herrn Dipl. Phys. J.P. Löwenau, bedanke ich mich für viele wertvolle Hinweise und die gute Zusammenarbeit.

Diese Arbeit entstand als Teilprojekt des Sonderforschungsbereiches 65 "Festkörperspektroskopie" und wurde in diesem Rahmen von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) finanziell unterstützt.

Für die numerischen Rechnungen stand mir Rechenzeit auf der Computeranlage der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt zur Verfügung.

Für das Schreiben des Manuskripts und das Anfertigen der Zeichnungen danke ich meiner Frau, Frau Pfankuch und Frau Boffo.

Lebenslauf

Geboren am 4.3.1957 in Wiesbaden

Vater : Prof. Dr. Gerhard Schmitt-Rink, o. Prof. der Wirtschaftswissenschaften an der Ruhr-Universität Bochum

Mutter: Charlotte Schmitt-Rink, geb. Langenhahn, Lehrerin

Verheiratet mit Elke Schmitt-Rink, geb. Posselt; 1 Kind

1963-1966 Besuch der Volksschule

1966-1975 Besuch des Gymnasiums, Abitur am 22.5.1975

4.12.1975 Aufnahme des Studiums der Elektrotechnik an der Ruhr-Universität Bochum

1.4.1976 Wechsel zur Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, Aufnahme des Physikstudiums

20.7.1978 Vordiplom in Physik

13.5.1980 Diplom in Physik

Titel der Arbeit :

"Zur Vielteilchentheorie des Elektron-Loch-Plasmas in hochangeregten Halbleitern"

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren :

Haug, Mohler, Martienssen, Gerhard, Constantinescu und Schwarz

